This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

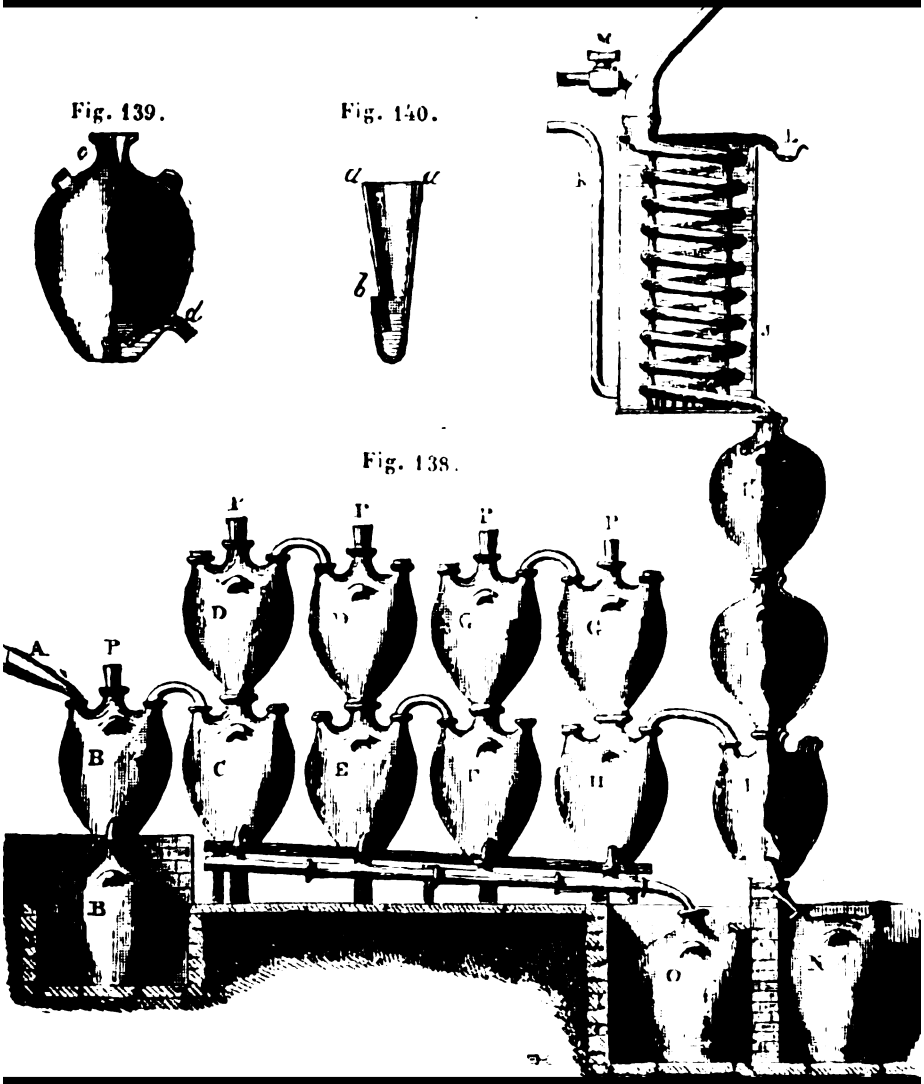
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`



Précis de chimie industrielle

Anselme Payen

Digitized by Google

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK GENT

Digitized by Google

Digitized by Google

Phys. 1008

Digitized by Google

PRÉCIS

DE

CHIMIE INDUSTRIELLE

—

TOME PREMIER

N.A. J. I
(N) (18)

Digitized by Google

IMPRIMERIE GÉNÉRALE DE CH. LAHURE
Rue de Fleurus, 9, à Paris

Digitized by Google

PRÉCIS

DE

CHIMIE INDUSTRIELLE

A L'USAGE

1° DES ÉCOLES D'ARTS ET MANUFACTURES ET D'ARTS ET MÉTIERS
2° DES ÉCOLES PRÉPARATOIRES AUX PROFESSIONS INDUSTRIELLES
3° DES FABRICANTS ET DES AGRICULTEURS

PAR A. PAYEN

Membre de l'Institut (Académie des sciences)
Professeur au Conservatoire des Arts et Métiers et à l'École centrale
des Arts et Manufactures

CINQUIÈME ÉDITION

OÙ L'ON A INTRODUIT

les derniers perfectionnements apportés aux applications de la chimie
et plusieurs chapitres sur les industries nouvelles

TOME PREMIER

PARIS

LIBRAIRIE DE L. HACHETTE ET Cie

BOULEVARD SAINT-GERMAIN, N° 77

1867

Digitized by Google

Digitized by Google

OBSERVATIONS PRÉLIMINAIRES.

Les quatre précédentes éditions de cet ouvrage ont reçu, de la part des hommes qui s'occupent de la science et de ses applications, un bienveillant accueil.

Nous avons cru répondre aux témoignages honorables de leur approbation en élargissant, pour cette cinquième édition, le cercle des industries que nous avions précédemment traitées.

Nous nous sommes attaché à faire connaître les perfectionnements remarquables introduits dans plusieurs fabrications importantes. Parmi les industries nouvelles que nous pouvions comprendre dans notre cadre, nous avons choisi celles qui réunissent au mérite de l'invention manufacturière un caractère d'utilité générale.

Plusieurs progrès remarquables viennent encore d'être réalisés dans *l'extraction et le raffinage du soufre; la fabrication et les applications du sulfure de carbone; l'extraction des huiles des marcs d'olives et des tourteaux de graines oléagineuses; la préparation des fils, des tapis gaufrés et des courroies de caoutchouc; la nouvelle industrie des meules artificielles; la fabrication de l'acide sulfurique par le soufre et les nouveaux fours à pyrites; l'affinage de l'or et de l'argent; la préparation de la soude brute et des sels de soude; les perfectionnements dans l'extraction et les applications de l'aluminium; la fabrication des glaces; la conservation des bois, par injection de sulfate de cuivre et par carbonisation superficielle; l'assainissement des cales de navires; la confection des bâches imperméables; les sucreries indigènes et coloniales; le raffinage du sucre; les distilleries annexées aux exploitations rurales; le collage à la gélatine et le séchage mécanique du papier; la fabrication et l'épuration du gaz d'éclairage; les appareils pour appliquer ce gaz au chauffage dans les laboratoires et les appartements; la préparation et les applications des carbures d'hydrogène liquides et solides; la fabrication des mastics bitumineux et des houilles agglomérées; la transformation des coprolithes en superphosphate de chaux* (*engrais commercial composé principalement de biphosphate et de sulfate de chaux*).

Nous avons décrit certaines industries fondées récemment et d'autres plus anciennes, mais non encore complétement décrites dans les traités de chimie manufacturière.

Les travaux des arts chimiques ne peuvent être réalisés dans les

Digitized by Google

fabriques sans le secours d'appareils variés ou de machines spéciales; afin de faciliter l'intelligence de ces machines et appareils, nous avons multiplié les figures intercalées dans le texte, au point de doubler et au delà leur nombre.

L'ensemble des faits nouveaux que nous présentons aujourd'hui nous semble justifier mieux encore ce que nous disions au moment de publier la première édition de cet ouvrage, sur l'étude, si attrayante, des applications usuelles de la science.

En effet, les applications de la chimie sont tellement nombreuses de nos jours, elles ont acquis une telle importance, qu'il devient utile de faire entrer des notions positives à leur égard, dans l'instruction générale.

Ces notions forment un complément indispensable de l'enseignement théorique, elles donnent à celui-ci plus d'intérêt, et servent à mieux fixer dans la mémoire les données scientifiques sur lesquelles reposent les procédés des arts industriels les plus avancés.

Si l'industrie manufacturière doit à la science ses plus remarquables progrès, la science reçoit à son tour un nouveau lustre des brillantes découvertes qui surgissent autour d'elle et qui permettent de l'appliquer aux besoins et aux jouissances de l'homme.

En faisant connaître les principales industries chimiques et leur importance, nous avons eu soin d'indiquer les divers usages, ainsi que les quantités et la valeur approximative des produits commerciaux que ces industries introduisent dans la consommation; nous avons désigné en peu de mots les caractères et les moyens d'essais les plus simples, qui annoncent ou constatent leur pureté.

Il était impossible d'apporter dans l'exposé de ces faits pratiques une méthode rigoureuse; nous avons donc adopté l'ordre suivi dans les cours de la Faculté des sciences, de l'École polytechnique, ainsi qu'en deuxième et en troisième année à l'École impériale centrale des arts et manufactures, et dans l'enseignement public au Conservatoire impérial des arts et métiers. Procédant, autant que possible, du simple au composé, nous avons traité dans deux grandes divisions : d'abord des arts chimiques qui exploitent les substances minérales, et ensuite des industries qui s'exercent principalement sur les matières organiques ou les débris de l'organisme végétal et animal. Nous avons cru devoir grouper ensemble les industries qui dérivent naturellement les unes des autres, lorsqu'elles opèrent, sur une matière commune, des transformations ou des combinaisons successives.

Digitized by Google

PRÉCIS

DE

CHIMIE INDUSTRIELLE.

CHIMIE MINÉRALE.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.

1. NATURE DES CORPS. — 2. ÉTATS DES CORPS SIMPLES ET COMPOSÉS. — 3. CARACTÈRES PHYSIQUES ET ORGANOLEPTIQUES. — 4. COHÉSION. — 5. AFFINITÉ. — 6. NOMENCLATURE. — 7. PROPORTIONS CHIMIQUES. — 8. POIDS ÉQUIVALENTS. — 9. DISTRIBUTION DES ÉLÉMENTS DANS LA CROÛTE DU GLOBE TERRESTRE.

1. Nature des corps.

La chimie a pour but la connaissance intime des substances qui nous environnent; son étude comprend les changements profonds qu'éprouvent ces substances, soit lorsqu'elles réagissent les unes sur les autres, soit lorsqu'on isole les parties qui les composent.

Le nombre des réactions chimiques semble infini lorsqu'on songe que ces réactions peuvent avoir lieu entre les 64 corps élémentaires différents, connus aujourd'hui, qui s'unissent au nombre de deux, de trois, de quatre, etc., et en diverses proportions.

Parmi les opérations multipliées dont la science s'occupe, la chimie manufacturière choisit celles qui fournissent des produits applicables à nos besoins ou aux consommations de luxe; qui assainissent nos habitations, utilisent, au profit de l'agriculture et des arts industriels, les débris des minéraux, des corps organisés et les résidus de diverses usines.

Digitized by Google

Ainsi donc, 64 éléments connus, combinés deux à deux, trois à trois, etc., constituent toutes les substances naturelles et tous les composés obtenus dans nos laboratoires. Chacun de ces éléments n'admet qu'une seule substance, du moins on n'a pu parvenir jusqu'ici à les décomposer, malgré toutes les tentatives que l'on a faites. On doit donc, dans l'état actuel de la science, les considérer comme des corps non composés, c'est-à-dire des *corps simples :* tel est précisément le nom qu'on leur donne.

Dans certaines circonstances, les corps se combinent lorsqu'on met en rapport leurs parties à l'état de division extrême; lorsqu'ils sont, par exemple, liquides, ou dissous, ou gazéiformes. La combinaison chimique est presque toujours accompagnée de chaleur et de changement de volume; elle se reconnaît en général aux propriétés nouvelles que présente son produit, et, dans ce cas, les plus petites parties du corps composé contiennent la même proportion de chacun des composants. Si, par exemple, on jette dans un creuset chauffé au rouge un mélange de limaille de fer et de soufre, les deux corps liquéfiés, d'abord, puis devenus solides en refroidissant, se sont unis de telle sorte que toute action mécanique est impuissante pour les séparer : car le composé peut être broyé en poudre impalpable, sans qu'aucune parcelle soit exempte des deux composants.

Les dernières parties des corps entre lesquelles s'effectuent les combinaisons sont si petites, qu'elles échappent à la vue et au tact; leurs agglomérations seules deviennent sensibles à nos sens.

Ces parties, qu'on suppose avoir atteint la limite de la division, ont reçu le nom d'*atomes*, mot dérivé du grec, et qui exprime qu'elles ne peuvent plus être divisées. On les nomme aussi *molécules*, et, selon leur nature, ce sont des molécules simples ou composées. Les premières qui, par leur combinaison, constituent les diverses substances, se distinguent par la qualification de *constituantes :* ainsi on peut dire *atomes constituants*, ou *molécules constituantes*, ou *principes constituants*, ou *éléments constitutifs* d'un corps composé; tandis que les parties de ce corps qui, simples ou composées, forment une certaine masse en se réunissant, se nomment *particules intégrantes.*

Ainsi, 1 molécule de fer unie à 1 molécule de soufre forme 1 molécule indivisible mécaniquement, composée de soufre et de fer, et qu'on nomme *sulfure de fer*. 1 atome ou molécule de

Digitized by Google

plomb combiné à 1 atome d'oxygène constitue 1 atome composé, que l'on appelle *oxyde de plomb*. 1 atome de cet oxyde peut former 1 atome d'un composé dit *sulfate de plomb*, en se combinant avec 1 atome d'acide sulfurique. Ce dernier est lui-même formé de 1 atome de soufre uni à 3 atomes d'oxygène. Nous reviendrons sur ces désignations en nous occupant de la nomenclature chimique.

2. États des corps simples et composés.

Les corps simples ou composés existent à des états différents : solides, liquides ou gazeux ; la plupart peuvent être successivement amenés, en les chauffant, de l'état solide à l'état liquide, puis à l'état gazeux et réciproquement : c'est ainsi qu'au moyen de la chaleur on fait aisément fondre la glace, et que l'eau résultant de cette fusion, chauffée à son tour, passe de l'état liquide à l'état de vapeur.

Il en est de même, à des températures plus élevées, du zinc métallique qui, solide et très-dur à la température ordinaire, peut être fondu, entrer en ébullition et s'exhaler en vapeurs.

Pour effectuer ces changements d'état, il faut des températures et des quantités de chaleur propres à chaque corps et qui servent souvent à les caractériser ; ce sont des propriétés importantes qui concourent à les faire reconnaître ou à les distinguer les uns des autres.

A l'aide d'une pression assez forte et d'une température suffisamment abaissée, on est parvenu à liquéfier, à solidifier parfois toutes les substances qui sont gazeuses à la température et sous la pression ordinaires ; il en faut excepter les gaz hydrogène, azote et oxygène ; mais tout porte à admettre que l'on y parviendrait si l'on pouvait soumettre ces gaz à des pressions plus grandes et à des températures plus basses que celles dont on a pu disposer jusqu'ici dans nos laboratoires.

3. Caractères physiques et organoleptiques.

Il est d'autres propriétés spéciales intéressantes à connaître, qui servent à distinguer les unes des autres un grand nombre de substances : ce sont notamment les caractères physiques et organoleptiques.

Parmi les caractères physiques on comprend : les états *solide*,

Digitized by Google

liquide et *gazéiforme*, correspondant à des températures et pressions exactement déterminées, la *couleur* ou la nuance et l'*aspect* terne ou plus ou moins brillant de la superficie ou de la cassure (*cristalline*, *lamelleuse*, *grenue*, *terne* ou *vitreuse*), la *dureté* à l'état solide, la *fluidité* plus ou moins grande à l'état liquide; la *densité* ou le poids spécifique (c'est-à-dire le poids sous un égal volume pris comme unité) (*); les *formes régulières* que beaucoup de corps prennent en cristallisant. Les mesures précises des formes cristallines ont en effet une haute importance dans les théories chimiques et pour les classifications des corps.

Les *caractères* ou *propriétés organoleptiques* se traduisent à nos sens par les effets produits sur nos organes du tact, du goût et de l'odorat; on constate ainsi qu'un corps est rude ou doux et comme gras *au toucher*, on cherche à déterminer par des comparaisons sa *saveur* et son *odeur* plus ou moins prononcées.

4. Cohésion.

La cohésion ou la force d'agrégation qui réunit entre elles les molécules d'un corps simple ou d'un corps composé est nulle dans les gaz, très-faible dans les liquides, et plus ou moins forte, ou très-grande dans les solides.

On comprend que la force de cohésion entre les particules d'un corps solide le fasse résister aux réactions des autres corps, et que l'on parvienne à faire cesser cette résistance en lui donnant la forme liquide par la fusion ou la dissolution, ou la forme gazeuse par la volatilisation. Nous en verrons des exemples remarquables dans la pratique des arts industriels.

La cohésion que peut acquérir un composé est un des indices certains de la tendance que doivent avoir ses molécules constituantes à se réunir et se combiner; cette notion aide à prévoir des réactions entre divers corps mis en présence.

Cristallisation. — Lorsqu'après avoir liquéfié ou mis en vapeur certains corps en les échauffant, on les laisse refroidir lentement, leurs particules s'arrangent avec symétrie en se réunissant de nouveau, et affectent des formes régulières ou cristallines. Un

(*) On prend pour terme de comparaison 1 litre d'eau à + 4° (maximum de sa contraction) relativement aux liquides. Quant aux gaz, on compare leur poids sous le même volume avec celui de l'air atmosphérique à la température de 0° et sous la pression normale de 76 centimètres de mercure.

Digitized by Google

très-grand nombre de sels, certains principes immédiats et quelques acides sont dans ce cas. L'évaporation graduée du dissolvant peut aussi parfois déterminer des cristallisations régulières.

Un grand nombre de substances, en cristallisant au sein des solutions aqueuses, fixent des proportions d'eau déterminées, que l'on désigne sous le nom d'*eau de cristallisation*. Lorsqu'un corps fondu cristallise en refroidissant, on voit apparaître les cristaux en décantant la portion restée liquide (soufre, bismuth, antimoine, sperma-ceti, acide stéarique).

On nomme *sublimés* les cristaux formés par des vapeurs qui se condensent (arsenic, iode, chlorure de mercure, chlorhydrate d'ammoniaque).

Précipités. — Si un refroidissement brusque, une agitation vive, trouble la cristallisation, ou encore si l'on donne naissance tout à coup, au milieu d'un liquide, à une quantité d'un corps beaucoup plus grande que celle que le liquide peut dissoudre, l'arrangement des particules, ou la cristallisation, ne peut s'effectuer en masses volumineuses régulières, le corps se sépare en groupes de particules sans offrir de formes discernables : il est ainsi *précipité* de la solution au fond de laquelle il se dépose ordinairement (*).

5. Affinité.

L'affinité ou l'attraction moléculaire entre les corps différents est plus ou moins grande, suivant la nature des substances; de telle sorte que, deux corps étant combinés, un troisième, qui a plus d'affinité pour l'un d'eux, peut les désunir.

L'affinité est influencée par diverses circonstances : par la cohésion, comme nous l'avons dit ci-dessus, et par certaines quantités relatives. Ainsi, lorsque les corps peuvent s'unir en plusieurs proportions, celui que l'on combine dans la proportion la plus faible qui puisse entrer dans le composé défini, y est retenu d'autant plus fortement. L'affinité naturelle entre plusieurs corps est contre-balancée et peut être détruite si l'un d'eux est déjà engagé dans une combinaison. La chaleur modifie les résultats

(*) Les précipités, examinés sous le microscope, laissent souvent apercevoir des formes régulières ou symétriques, qui donnent des indices sur la nature ou la pureté des substances amorphes en apparence, ou pulvérulentes à l'œil nu.

Digitized by Google

de l'affinité : en liquéfiant les corps elle peut faciliter leur pénétration et les combinaisons qui en résultent.

Cette force s'exerce d'autant mieux entre les corps que ceux-ci sont plus divisés; la division mécanique ou pulvérisation ne peut produire qu'une désagrégation incomplète; il vaut mieux liquéfier, ou dissoudre, ou amener à l'état de gaz au moins un des corps qui doit prendre part à la réaction.

Si l'on chauffe jusqu'à vaporiser l'un des produits de la réaction, celle-ci en deviendra plus énergique dans le résidu, et plus complète en éliminant le composé volatil qui a pris naissance. De même, l'élimination d'un des produits sous forme de précipité insoluble détermine et fait prévoir la réaction complète. C'est encore à la séparation des produits, soit par une vaporisation spontanée, soit par l'efflorescence ou la déliquescence et l'infiltration dans des corps poreux, que l'on doit certaines décompositions qui s'effectuent notamment dans le sol (sulfate d'ammoniaque par le carbonate de chaux, chlorure de sodium par le même carbonate calcaire).

La température peut détruire l'affinité chimique entre deux corps et volatiliser l'un d'eux; ainsi le protoxyde et le bioxyde d'argent, chauffés le premier à 100°, le deuxième à 150°, laissent dégager l'oxygène, et il reste de l'argent métallique.

Aux températures atmosphériques, l'acide carbonique se combine immédiatement avec la chaux hydratée, tandis que le carbonate de chaux, produit de cette combinaison, se décompose à la température du rouge vif : l'acide carbonique se dégage en se gazéifiant et la chaux forme le résidu fixe de cette calcination.

Les différences de poids spécifique opèrent parfois des séparations, nommées liquations, entre les métaux ou même entre certains composés (oxydes et sels métalliques) (*). La pression qui maintient les composés en présence s'oppose souvent aux réactions : ainsi l'acide tartrique dissous décompose le carbonate de soude en dégageant l'acide carbonique à l'air libre; mais sous une pression décuple qui retient ce dernier acide, la réaction est moins vive et s'arrête plus tôt; tandis que la chaleur suffit pour dégager l'acide carbonique de la craie, une forte pression maintient la combinaison dans un tube clos, malgré même une très-haute température. Enfin, les courants électriques de

(*) Le silicate de plomb peut se séparer lentement ainsi des silicates plus légers de potasse, de soude et de chaux, fondus avec lui.

Digitized by Google

sens contraires peuvent entraîner, molécule à molécule, les principes constituants des corps, les transporter d'une substance à une autre, opérer ainsi d'innombrables décompositions en modifiant les affinités naturelles : car alors chaque électricité animant, en quelque sorte, les molécules qu'elle attire, les doue, pendant l'opération, d'une affinité spéciale plus énergique.

6. Nomenclature.

But de la nomenclature. — La nomenclature chimique a pour but de faciliter l'étude de la science en signalant l'état simple ou composé des corps, leurs propriétés principales et les proportions des composants. Quant aux corps simples en particulier, leurs noms se rapportent souvent à quelque propriété spéciale.

On a rangé les corps simples en deux classes : les métalloïdes (non métalliques) au nombre de 15, et les 49 métaux. Les voici énumérés (les corps non métalliques sont marqués d'un astérisque (*voy.* p. 18 et 19) : *fluor**, *chlore**, *brôme**, *iode**, *oxygène**, *soufre**, *sélénium**, *azote**, *phosphore**, *arsenic**, *antimoine*, *tellure**, *chrome*, *vanadium*, *molybdène*, *tungstène*, *niobium*, *indium*, *tantale*, *titane*, *bore**, *carbone**, *silicium**, *hydrogène**, *or*, *osmium*, *platine*, *iridium*, *ruthénium*, *rhodium*, *palladium*, *argent*, *mercure*, *cuivre*, *bismuth*, *plomb*, *étain*, *cadmium*, *zinc*, *cobalt*, *nickel*, *fer*, *manganèse*, *uranium*, *didyme*, *lantane*, *cérium*, *thorium*, *zirconium*, *aluminium*, *erbium*, *terbium*, *glucinium*, *yttrium*, *magnésium*, *calcium*, *strontium*, *baryum*, *lithium*, *sodium*, *potassium*, *rubidium*, *cæsium*, *thallium*.

Oxydes. — L'un des corps simples, l'oxygène, peut se combiner avec chacun des autres; aussi dit-on de tous qu'ils sont oxydables. Les composés qui se forment ainsi se nomment *acides*, s'ils rougissent les couleurs bleues végétales ou saturent les bases; on les appelle *oxydes*, s'ils peuvent saturer les acides; et oxydes alcalins, s'ils ramènent au bleu les couleurs rougies par un acide ou s'ils font virer au vert certaines couleurs bleues ou violettes végétales (*). Voici comment on caractérise chacun des

(*) Les corps simples, en s'unissant, forment des corps composés acides, basiques ou neutres.

Ainsi, le soufre qui brûle dans l'air libre se combine à l'oxygène, forme de l'acide sulfureux; le charbon dans les mêmes circonstances, s'unissant à l'oxygène, forme de l'acide carbonique; le sodium brûlé par l'oxygène donne l'oxyde de sodium (soude), base alcaline; l'hydrogène qui brûle dans l'oxy-

Digitized by Google

oxydes : pour désigner un corps simple qui se combine avec une proportion d'oxygène, on dit l'oxyde de ce corps, *oxyde d'aluminium*, *oxyde de magnésium*. Pour distinguer les combinaisons d'un corps qui s'unit avec une, une et demie, deux proportions d'oxygène, leur nom est précédé des mots *prot*, *sesqui*, *bi* : ainsi on dit *protoxyde*, *sesquioxyde de fer; protoxyde*, *bioxyde de plomb* ou *de manganèse*. Lorsque l'on veut graduellement désigner les oxydes plus oxygénés, les dénominations de *protoxyde*, *sesquioxyde*, *deutoxyde*, *tritoxyde* sont usitées. On désigne sous le nom de *peroxyde* l'oxyde le plus oxygéné (ou le plus oxydé) qu'un corps puisse former en s'unissant à l'oxygène.

Acides. — Lorsqu'un corps ne forme qu'un acide avec l'oxygène, celui-ci se désigne par la terminaison *ique*, ajoutée au nom de la racine française, latine ou grecque : ainsi l'acide du silicium se nomme *acide silicique;* les acides usuels les plus oxygénés du soufre et de l'azote sont appelés *acides sulfurique* et *azotique* (en général le plus oxygéné des acides d'un même corps prend la même désinence). Lorsque le même corps forme un acide différent avec une proportion moindre d'oxygène, on distingue celui-ci par la terminaison *eux* : on dit en effet acides *sulfureux* et *azoteux*. Enfin, pour caractériser la combinaison contenant moins d'oxygène que l'une de celles-ci, on fait précéder le nom de la préposition *hypo* (en grec, qui signifie *sous*). C'est ainsi que quatre des acides du soufre dans l'ordre de leur oxygénation sont désignés par les noms suivants : *acides hyposulfureux*, *sulfureux*, *hyposulfurique*, *sulfurique;* que trois acides de l'azote se nomment *acides azoteux*, *hypoazotique* et *azotique*. Quand, après la découverte de quatre acides ainsi dé-

---

gène produit un composé bien connu : l'eau. L'eau est neutre, mais joue tantôt le rôle d'acide en s'unissant à une base énergique telle que la chaux, tantôt le rôle de base en se combinant avec un acide puissant, tel que l'acide sulfurique.

Les métalloïdes, en s'unissant avec l'oxygène, forment toujours un ou plusieurs acides, et ne forment jamais de base.

Les métaux, en s'oxydant, forment au moins une base et quelquefois des acides ; de ce nombre sont le fer, le manganèse, le chrome, l'étain, le titane, le plomb, le bismuth, l'antimoine, le tungstène, le molybdène, etc.

Les métalloïdes peuvent être classés en trois groupes :

1° Oxygène, soufre, sélénium, tellure,
dont 1 volume + 2 volumes d'hydrogène forment autant d'hydrures neutres ;

2° Chlore, brome, iode, fluor,
dont 1 volume + 1 volume d'hydrogène constituent autant d'acides ;

3° Azote, phosphore, arsenic,
dont 1 volume + 3 volumes d'hydrogène donnent naissance à autant de bases.

Digitized by Google

nommés, un corps en offre un cinquième encore plus oxygéné, on ajoute la préposition *hyper :* ainsi on dit *acide hyperchlorique.*

Dans ces exemples, que l'on pourrait beaucoup multiplier, l'oxygène est le corps acidifiant : de là vient son nom. Mais depuis que l'on sait qu'il existe des acides exempts d'oxygène, on a formé leur nom de ceux de leurs composants en y joignant le terminaison *ique :* on dit acides *chlorhydrique*, *bromhydrique*, *iodhydrique* pour désigner chacun des acides formés de chlore, ou de brome, ou d'iode et d'hydrogène.

Sels. — Afin d'indiquer la nature des nombreux composés que forment les acides en s'unissant aux oxydes ou bases, on introduit dans leurs noms les deux composants ou leurs racines, et pour distinguer les sels formés par les acides plus ou moins oxygénés, on a adopté des terminaisons spéciales : la terminaison en *ite* correspond aux acides dont la désinence est en *eux ;* la terminaison *ate* correspond à la terminaison *ique :* ainsi le sel formé d'*acide sulfureux* et d'une base est un *sulfite* de cette base; les sels composés d'*acide sulfurique* et d'un oxyde se nomment des *sulfates* de cet oxyde. Pour les sels à acides moins oxygénés que chacun de ces deux genres, on conserve les prépositions spéciales, ainsi que pour les sels à acides plus oxygénés : on doit donc dire *hyposulfite*, *sulfite*, *hyposulfate*, *sulfate*, *hyperchlorate*, *hypermanganate*, *d'oxyde de potassium* (ou *de potasse*), *d'oxyde de sodium* (ou *de soude*), etc., afin de désigner les quatre classes de sels formés par les principaux acides du soufre, et les sels à acides plus oxygénés du chlore et du manganèse.

Sels dont les relations entre l'acide et la base varient. — Un grand nombre de sels ont cette propriété ; il fallait distinguer par des dénominations particulières les composés différents ainsi formés : la quantité d'acide ou celle de la base est multipliée par 1, 5 quelquefois ; plus ordinairement par 2, 3 ou 4. D'après cette considération, on distingue les sels les plus basiques en ajoutant les mots *sesquibasique*, *bibasique*, *tribasique*, *quadribasique* après leur nom générique ; on ajoute les mots *sesqui*, *bi*, *tri*, *quadri* avant le nom, relativement aux sels qui renferment les plus fortes proportions d'acide. Pour caractériser les sels, depuis celui qui contient la plus forte proportion de base jusqu'à celui qui renferme le plus d'acide, on dira, par exemple, phosphate *basique* de chaux, phosphate de chaux neutre, phos-

Digitized by Google

phate acide de chaux (ordinairement appelé biphosphate de chaux), ce qui définit les trois combinaisons de 1 équivalent d'acide phosphorique avec 3, ou avec 2, ou avec 1 de chaux (*).

Ammoniaque et bases organiques. — L'ammoniaque, azoture d'hydrogène, composée d'hydrogène et d'azote, et diverses substances organiques formées de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote, peuvent saturer les acides et former des sels : ce sont donc des bases salifiables comme les oxydes des divers métaux.

Oxydes qui jouent le rôle d'acides. — Un certain nombre d'oxydes, bases avec la plupart des acides, peuvent remplir, vis-à-vis des bases énergiques, les fonctions d'acide. Ces combinaisons se désignent comme les autres sels : ainsi les oxydes d'étain, de zinc, d'aluminium qui s'unissent aux oxydes de potassium et de sodium forment des *stannates*, des *zincates* et des *aluminates* de protoxydes de potassium ou de sodium.

Hydrates. — L'eau peut former, avec plusieurs oxydes, des combinaisons plus ou moins énergiques que l'on nomme *hydrates :* tels sont les hydrates de chaux, de potasse, de soude d'oxydes de calcium, de potassium, de sodium).

Combinaisons des métalloïdes entre eux ou avec les métaux. — Ces composés se désignent en plaçant d'abord le nom du corps le plus électronégatif (**) et y ajoutant la terminaison *ure :* ainsi les combinaisons du chlore avec le soufre, le brome, le phosphore, sont nommées *chlorure* de soufre, *chlorure* de brome, *chlorure* de phosphore; les composés du soufre avec les métaux, le plomb, le cuivre, le fer, par exemple, se nomment *sulfures* de

---

(*) Un quatrième phosphate de chaux est composé de 3 équivalents d'acide pour 4 de chaux; il représente l'union du phosphate neutre avec le phosphate acide.

(**) Nous disons que dans la désignation des composés binaires, l'élément électronégatif s'écrit le premier, et l'électropositif le deuxième; voici comment ces qualités se constatent. Si, par exemple, on décompose le chlorure de cuivre par le courant électrique d'une pile, le chlore se rendra au pôle positif, donc le chlore est électronégatif, puisque les électricités de signe contraire s'attirent; le cuivre, de son côté, ira vers le pôle négatif, donc le cuivre est électropositif; on doit donc mettre le chlore avant le cuivre, et écrire *chlorure de cuivre.* Ces qualités, d'ailleurs, peuvent être interverties suivant la nature des corps en présence, et la nomenclature en tient compte : ainsi l'hydrogène est électronégatif relativement à l'azote, et forme avec lui une base énergique appelée *azoture d'hydrogène* ou *ammoniaque;* d'un autre côté, le même élément, l'hydrogène, est électropositif en présence du chlore avec lequel il forme un acide puissant qu'on nomme *acide chlorhydrique.*

Digitized by Google

plomb, de cuivre, de fer. Si le métalloïde est en proportion double, on emploie la préposition *bi* : ainsi l'on dit *bisulfure* de fer, *protochlorure* et *bichlorure* de mercure.

Combinaison des métaux entre eux. — On les appelle *alliages*, et le nom de chaque métal entrant dans la combinaison est indiqué : on dit donc *alliage de plomb et d'étain*, *alliage d'or, d'argent et de cuivre*. Ces combinaisons peuvent être fort complexes et se former en diverses proportions. Certains alliages ont reçu des noms abrégés : ainsi, les alliages de cuivre et d'étain (auxquels peuvent se joindre en plus faibles doses plusieurs autres métaux : zinc, argent, plomb, fer) sont appelés *bronzes* ; l'alliage de 75 à 80 de cuivre avec 25 à 20 de zinc se nomme *laiton*. Enfin, lorsque le mercure fait partie d'un alliage, on peut supprimer le nom de ce métal en désignant le composé par le nom d'*amalgame* ; ainsi on dit *amalgame d'or*, *amalgame d'argent*, etc., pour indiquer les composés de mercure et d'or ou de mercure et d'argent.

Oxydes unis aux combinaisons des métalloïdes avec les métaux. — On les désigne en ajoutant le mot *oxy* au nom de ces dernières combinaisons ; ainsi, l'oxyde de mercure uni au chlorure de mercure est l'*oxychlorure* de mercure.

Combinaisons doubles entre les composés d'un métalloïde et d'un métal. — L'addition du mot *double* suffit pour les caractériser : ainsi, l'on dit chlorure *double* de platine et de potassium, chlorure *double* de palladium et de potassium, sulfure *double* d'antimoine et de potassium.

Composés organiques. — Les principes immédiats des corps organisés sont formés d'oxygène, d'hydrogène, de carbone, d'azote, unis au nombre de deux, de trois ou de quatre de ces éléments (*voy.* le 2e volume : *Chimie organique*). Celles de ces combinaisons qui jouent le rôle d'acides ont en général des noms terminés en *ique* : acides *oxalique*, *acétique*, *tartrique*, etc. ; les sels qu'ils forment en s'unissant soit aux bases inorganiques (minérales) soit aux bases organiques se désignent en changeant en *ate* la terminaison de l'acide, et ajoutant le nom de l'oxyde ou seulement du métal, ou de la base quelconque ; ainsi, on désigne les combinaisons des trois acides ci-dessus avec la potasse ou l'oxyde de plomb par les noms suivants : *oxalates*, *acétates*, *tartrates* de potasse ou de plomb.

Digitized by Google

7. Proportions chimiques.

On a cru longtemps que les corps s'unissaient en proportions très-diverses (*). M. Gay-Lussac a prouvé que les gaz se combinent dans des rapports très-simples exprimés en volumes; que si la combinaison reste gazeuse, son volume, souvent contracté, offre encore un rapport simple avec le volume primitif des composants. Ainsi :

100 vol.	d'oxygène	+ 200	d'hydrogène	forment	de l'eau.
100 »	d'oxygène	+ 200	d'azote	»	= 200 de *protoxyde d'azote.*
200 »	»	+ 200	»	»	= 400 de *bioxyde d'azote.*
300 »	»	+ 200	»	»	= *acide azoteux.*
400 »	»	+ 200	»	»	= 400 d'*acide hypoazotique.*
500 »	»	+ 200	»	»	= *acide azotique.*
100 »	d'azote	+ 300	d'hydrogène	»	= 200 de *gaz ammoniac.*
100 »	de chlore	+ 100	»	»	= 200 d'*acide chlorhydrique.*
100 »	de gaz ammon.	+ 100	de gaz ac. chlorhydr.		= *chlorhydrate d'ammoniaque solide.*
200 »	»	+ 100	de gaz ac. carbonique		= *carbonate d'ammoniaque solide.*
200 »	»	+ 200	»	»	(+ HO) = *bicarbonate d'ammoniaque solide.*

Un grand nombre de corps liquides et solides peuvent être gazéifiés et s'unir dans des rapports aussi simples; on peut donc admettre qu'avec la forme gazeuse, offrant sous des conditions fixes (de pression et de température) une grande homogénéité dans toutes leurs parties, ces mêmes relations simples existent; on peut même les présenter sous cette forme, en calculant le volume des corps qu'on ne gazéifie pas directement, d'après le volume qu'ils occupent dans leurs combinaisons gazéifiables.

Il est évident que les gaz étant homogènes, un égal volume

(*) Glauber, le premier, reconnut que les acides et les bases se combinent en proportions fixes, soit directement, soit dans la double décomposition effectuée entre deux sels. En 1777, Wenzel, dans sa *Théorie des affinités*, indiqua, par des faits analogues plus nombreux, la loi des combinaisons en nombres proportionnels. Richter, de Berlin, vérifia cette loi dans le cas de la précipitation d'un métal, engagé dans une solution, par un autre métal; il montra, de plus, le rapport constant qui existe entre les quantités d'oxygène de la base et de l'acide dans chaque sel du même genre. Berzélius parvint à généraliser ces lois par des analyses nombreuses; il découvrit les rapports simples entre l'oxygène des bases et l'oxygène des acides dans les sels. Dalton a formulé, en 1807, une théorie des nombres proportionnels, où il a établi que si deux corps s'unissent en plusieurs proportions, l'un étant pris pour unité, les quantités de l'autre offrent souvent un rapport simple entre elles dans les différents composés; Gay-Lussac a rendu plus évidentes et plus précises ces lois en les étendant aux gaz.

Digitized by Google

correspond toujours au même poids, dans des conditions égales; que, par conséquent, les combinaisons en poids doivent offrir aussi des rapports simples. D'ailleurs on a constaté que, si deux corps se combinent en plusieurs proportions, les quantités plus grandes de l'un d'eux sont multiples les unes des autres, comme les nombres 1, 2, 3, 4, 5 (quelquefois, mais rarement, 1, 5).

Ainsi, trois acides du soufre se composent en poids :

L'acide	hyposulfureux,	de soufre	300	+	oxygène	100.
»	sulfureux	»	200		»	200.
»	sulfurique	»	200		»	300.

8. Poids équivalents.

Si l'on compare les quantités pondérales constantes d'oxygène, de soufre, de chlore, etc., qui se combinent avec chacun des métaux, on verra que ces quantités diffèrent et que la combinaison définie exige un poids particulier à chacun des corps; que sous la condition d'employer ce poids propre, on peut remplacer un corps par un autre; c'est le poids de chacun des corps, qui peut ainsi se substituer à un autre, que l'on nomme *équivalent*. Quelques exemples rendront cette explication plus claire :

Ainsi pour former les oxydes, les chlorures ou les sulfures de différents métaux, il faudra les quantités proportionnelles suivantes de chaque métal et d'oxygène, ou de chlore ou de soufre :

	Métal	+	Oxygène	ou	Chlore	ou	Soufre.
Argent.....	1350		100		443,20		200
Sodium.....	287,5		100		443,20		200
Calcium.....	250		100		443,20		200
Cuivre.....	395,5		100		443,20		200

Pour former un oxyde avec 100 (en poids) d'oxygène, il faut 1350 d'argent, ou 287,5 de sodium, ou 250 de calcium; chacune de ces quantités de chaque métal formerait un chlorure avec 443,20 de chlore, ou un sulfure avec 200 de soufre : on peut donc remplacer, dans chaque série de ces combinaisons, 1350 d'argent par 278,5 de sodium, ou 250 de calcium, ou 395,6 de cuivre, etc., et le poids propre à chaque corps, pour former ainsi certains composés définis, est appelé le *poids équivalent* de ce corps.

Ajoutons que chacun des oxydes ainsi formés pourra s'unir

Digitized by Google

avec un même poids d'un acide et former un sel; que, par exemple :

1350	+ 100 =	1450	d'oxyde d'argent	+ 500	acide sulfurique	=	1950	de sulfate d'argent.
287,5	+ 100 =	387,5	d'oxyde de sodium	+ 500	» »	=	887,5	de sulfate de soude.
250	+ 100 =	350	d'oxyde de calcium	+ 500	» »	=	850	de sulfate de chaux.
395,6	+ 100 =	495,6	d'oxyde de cuivre	+ 500	» »	=	995,6	de sulfate de cuivre.

On voit donc que dans les combinaisons de chacun d'eux avec l'acide sulfurique (et aussi avec divers autres acides, parfois en proportions doubles, comme dans les bisulfates, les bicarbonates, etc.), les poids ci-dessus des différents oxydes se remplacent ou sont équivalents. On exprime les rapports multiples par une notation qui consiste à placer après les signes indicatifs de chaque corps (*voy.* p. 18 et 19), et sous forme d'exposant, un chiffre exprimant le nombre de fois qu'il faut multiplier le poids équivalent de ces *corps simples*. Lorsqu'il s'agit de multiplier les proportions ou équivalents des *composés*, on place le chiffre avant les signes; enfin les signes ou lettres mis entre des parenthèses peuvent comprendre plusieurs composés, qui tous sont multipliés par le chiffre placé avant la parenthèse.

Ainsi, 1 équivalent de soufre uni à 3 équivalents d'oxygène s'écrit SO^3; 1 équivalent d'acide sulfurique ainsi représenté, combiné à la soude (oxyde de sodium), forme un équivalent de sulfate de soude : NaO,SO^3; enfin 2 équivalents de sulfate de soude s'écrivent : 2 (NaO,SO^3).

Suivant leurs affinités ou les causes qui les modifient, les corps peuvent se déplacer dans certaines combinaisons : ainsi dans un liquide où l'argent est dissous, ce métal est séparé par le cuivre qui prend sa place, celui-ci à son tour est déplacé par le fer.

Or, si dans une solution de sulfate d'argent, par exemple, il y a 108 grammes de ce métal et qu'on plonge dans le liquide une lame de cuivre, cette lame perdra de son poids une quantité de cuivre égale à 31gr,65 qui remplace l'argent; le cuivre, à son tour, sera éliminé par une lame de fer qui éprouvera une déperdition égale seulement à 28 grammes : d'où l'on voit que les quantités de ces trois métaux qui se remplacent, sont pour l'argent 108, le cuivre 31,65, le fer 28 : ce sont donc des quantités équivalentes. Chacun de ces métaux, dans la solution, s'était successivement uni avec 8 d'oxygène; or, pour enlever, par exemple, à 39,65 d'oxyde de cuivre ces 8 d'oxygène, il faut faire passer sur cet oxyde, chauffé au rouge, du gaz hydrogène dont 1 gramme se combinera avec les 8 grammes d'oxygène et formera

Digitized by Google

9 grammes d'eau : on en doit conclure que le poids d'hydrogène égal à 1 est équivalent à 8 d'oxygène, qui lui-même équivaut à 28 de fer (pour former le protoxyde de fer), ou à 31,65 de cuivre ou à 108 d'argent.

La connaissance des poids équivalents fixée dans la mémoire ou obtenue en consultant des tables, a rendu nettes et faciles une foule de réactions chimiques naguère difficiles à opérer économiquement ; les manufacturiers ne sauraient trop y avoir recours pour vérifier ou rectifier leurs dosages et les rendre aussi précis que possible.

Les premiers poids équivalents déterminés la plupart avec une remarquable précision par Berzélius, se rapportaient au poids de l'oxygène pris pour base. Un chimiste anglais, Prout, pensa que si, dans un pareil système, on choisissait le corps dont le poids équivalent fût le plus petit, et qu'on le prît pour unité, tous les autres équivalents des différents corps simples et de leurs composés en seraient des multiples exacts.

Un grand nombre de résultats analytiques ne s'accordant pas avec cette hypothèse, bien que les différences fussent peu considérables, elle ne fut pas généralement admise; cependant des déterminations plus précises, notamment celles de l'hydrogène même et du carbone, faites par MM. Dumas et Stas, ont disposé plusieurs chimistes à l'admettre. Elle offrirait aux manufacturiers l'avantage de simplifier les calculs et de faciliter le souvenir des nombres. Nous croyons devoir présenter ici la table des poids équivalents établis en prenant l'hydrogène pour unité, donner en regard les équivalents généralement admis et qui résultent de l'expérience (l'unité de poids étant celui de l'oxygène, représenté par le nombre 100), et dont la plupart ne sont pas exactement divisibles par 12,5.

On voit que, jusqu'à présent, les poids équivalents de quatorze corps simples sont représentés par des nombres entiers, si l'on prend pour unité le poids équivalent de l'hydrogène, tandis que vingt-trois équivalents sont exprimés en nombres entiers, lorsqu'on représente par 100 le poids de l'oxygène.

Dans un travail de révision dont M. Dumas a présenté à l'Académie des sciences (*Comptes rendus*, 9 novembre 1857) les premiers résultats, on remarque un certain nombre de poids équivalents multiples en nombres entiers de l'hydrogène pris comme unité. Parmi ces déterminations nouvelles intercalées entre parenthèses dans la table ci-dessous, et après de plus récentes et

Digitized by Google

très-attentives révisions (*voy.* p. 21), le poids du chlore reste encore fractionnaire.

Il en résulterait, en ajoutant les nouveaux nombres entiers, 29 équivalents au lieu de 14 sur les 64 corps simples, lorsqu'on prend pour unité le poids de l'hydrogène.

D'un autre côté, on aurait alors 28 corps simples, dont les poids équivalents seraient des nombres entiers, en représentant par 100 l'oxygène.

MÉTALLOÏDES AU NOMBRE DE 15.

Noms.	Signes.	POIDS ÉQUIVALENTS l'hydrogène étant = 1.		l'oxygène étant = 100.	
Oxygène	O	8...	....	100	
Hydrogène	H	1...	....	12,5	
Soufre	S	16...	....	200	
Sélénium	Se	39,28	(40)	491	(500)
Tellure	Te	64,52	(64)	806,5	(800)
Chlore	Cl	35,45	(35,5)	443,2	(443,75)
Brôme	Br	78,26	(80)	978,3	(1000)
Iode	Io	125,33	(127)	1578,2	(1587,5)
Fluor	Fl	19,18	....	239,8	
Azote (*)	Az	14...	....	175	
Phosphore	Ph	31...	....	387,50	
Arsenic	As	75...	....	937,5	
Carbone	C	6...	....	75	
Silicium	Si	21,34	....	266,74	
Bore	Bo	10,89	....	136,15	

MÉTAUX AU NOMBRE DE 46.

Noms.	Signes.	POIDS ÉQUIVALENTS l'hydrogène étant = 1.		l'oxygène étant = 100.	
Potassium (*Kalium*)	K	39,20	(39)	490	(487,5)
Sodium (*Natrium*)	Na	23...	....	287,5	
Lithium	Li	6,43	(7)	80,4	(87,5)
Rubidium (**)	Rb	85,36	....	1067	
Cæsium	Cœ	123,35	....	1541,87	
Thallium	Tl	204...	....	2550	
Baryum	Ba	68,67	(68,50)	858,4	(856,25)
Strontium	Sr	43,75	....	546,9	
Calcium	Ca	20...	....	250	

(*) Ou nitrogène, N.

(**) On doit la découverte du rubidium et du cœsium à MM. Kirchoff et Bunsen. M. Crookes en Angleterre et M. Lamy en France ont trouvé presque en même temps le thallium; M. Lamy a fait connaître la véritable nature de ce très-remarquable métal *alcalin*. Le rubidium se rencontre dans les eaux mères des sources salées de Durckeim, Kissingen, Kreutznach et Vichy; en général le potassium, le sodium, le lithium, le rubidium et le cœsium sont réunis dans diverses eaux minérales; les deux derniers ont été trouvés dans plusieurs végétaux, notamment dans le café. Le thallium existe en faibles proportions dans les pyrites de Belgique, du Hartz et du Rammelsberg. (*Annales de chimie*, 1863, t. LXVII, et 1865, p. 499.)

Digitized by Google

Noms.	Signes.	Poids équivalents l'hydrogène étant = 1.		Poids équivalents l'oxygène étant = 100.	
Magnésium	Mg	12	....	150	
Glucinium	Gl	6,97	....	87,1	
Aluminium	Al	13,68	13,75	171	(171,77)
Zirconium	Zr	33,60	(33,58)	420	(419,750)
Thorium	To	59,51	....	743,87	
Yttrium	Yt	32,20	....	402,5	
Cérium	Cé	47,26	....	590,8	
Lantane	La	47,04	(48)	588	(600)
Didyme	Di	49,60	....	620	
Erbium	Er	»	....	»	
Terbium	Tr	»	....	»	
Manganèse	Mn	27,57	(27,50)	344,7	(344,75)
Fer	Fe	28	....	350	
Zinc	Zn	32,53	(32,75)	406,6	(409,275)
Nickel	Ni	29,57	(29,50)	369,7	(368,75)
Cobalt	Co	29,52	(29,50)	369	(368,75)
Chrome	Cr	26,24	(26,28)	328	(328,50)
Vanadium	Vd	68,46	....	855,8	
Cadmium	Cd	55,74	(56)	696,75	(700)
Étain (*Stannum*)	Sn	59	....	737,5	
Antimoine (*Stibium*) (*)	Sb	60,55	(122)	806,5	(1525)
Uranium	U	60	....	750	
Titane	Ti	25,17	(25,10)	314,7	(313,75)
Tungstène (*Wolfram*)	W	92	....	1150	
Molybdène	Mo (ou Mb)	47,12	(48)	589	(600)
Niobium	Nb	94	....	1175	
Tantale (*Colombium*)	Ta	92	....	1150	
Indium	In	36,92	....	449	
Osmium	Os	99,53	(99,5)	1244,2	(1243,75)
Cuivre	Cu	31,65	....	395,6	
Plomb	Pb	103,56	(103,50)	1294,5	(1293,75)
Bismuth	Bi (**)	106,40	(210)	1330	(2625)
Mercure (*Hydrargyrum*)	Hg	100	....	1250	
Rhodium	Rd	52,17	....	652,1	
Argent	Ag	108	....	1350	
Or (*Aurum*)	Au	98,22	....	1227,8	
Platine	Pl ou Pt	98,56	....	1232	
Palladium	Pd	53,22	....	665,2	
Iridium	Ir	98,66	....	1233,2	
Ruthénium	Ru	51,68	....	646 (***)	

(*) Si l'on écrit la formule de l'acide antimonique $Sb^2 O^5$, l'équivalent de l'antimoine est 60 55. Si l'on écrit $Sb O^2$, l'équivalent $= 2 \times 60\ 55$ ou 121 10.

(**) L'équivalent est 1330 ou 2660 suivant qu'on écrit $Bi^2 O^3$ ou $Bi O^4$ pour la formule de l'acide bismuthique.

(***) Dans cette table, les 15 métalloïdes sont classés en trois groupes rassemblant chacun les corps analogues.

Les métaux peuvent être rangés suivant une classification méthodique indiquée par Thénard, un peu modifiée par M. Regnault, et résumée ci-dessous (dans laquelle nous ajoutons 3 métaux *alcalins* récemment découverts) :

1re Classe : Métaux rapidement altérés à l'air en raison de leur affinité pour l'oxygène, et ne pouvant être employés à l'état métallique. Cette classe est divisée en trois groupes. Les métaux marqués d'un astérisque sont ceux dont les oxydes et les sels donnent lieu à d'importantes applications.

Plusieurs de ces métaux dits terreux seraient susceptibles d'applications à

Digitized by Google

Les alliages et les amalgames peuvent sans doute être constitués en proportions définies; mais les limites sont, en général, peu déterminables, sauf dans quelques cas : par exemple, on

---

l'état métallique s'ils étaient obtenus économiquement dans un état de pureté et d'agrégation qui leur donnerait peut-être des qualités nouvelles. Tels sont du moins les résultats obtenus par M. Henry Sainte-Claire-Deville relativement à l'aluminium.

Ce métal pur est assez ductile pour être laminé, son aspect le rapproche alors de l'argent, mais il résiste complétement à l'acide sulfhydrique (*voy.* plus loin la fabrication, les propriétés et les applications de l'aluminium).

Le magnésium à l'état métallique pèse 1,430, ressemble à l'argent; étiré en un fil de $0^m,297$, il brûle avec une flamme éclairante comme 74 bougies, et sert à prendre des vues photographiques dans les lieux sombres (Bunsen). Cette lumière laisse aux objets leur couleur naturelle qui, au contraire, est modifiée par les lumières des bougies, lampes, gaz, etc. (Nicklès); elle offre donc sous beaucoup de rapports les propriétés de la lumière du soleil. (*Annales de chimie*, juillet 1866.)

1er GROUPE : MÉTAUX ALCALINS *dont les oxydes constituent des* ALCALIS.	Potassium *. Sodium *. Lithium. Rubidium. Cœsium. Thallium.
2e MÉTAUX ALCALINO-TERREUX *dont les oxydes participent des propriétés des* ALCALIS *et des* TERRES.	Baryum *. Strontium. Calcium *. Magnésium *. Glucinium.
3e MÉTAUX TERREUX *dont les oxydes ont été désignés par le nom de* TERRES.	Aluminium *. Zirconium. Thorium. Yttrium. Terbium. Cerium. Lantane. Didyme. Erbium.

2e CLASSE : Métaux peu altérables à l'air à la température ordinaire, en raison de leur plus faible affinité pour l'oxygène. Sur ces vingt-neuf métaux, seize (qui sont marqués d'un astérisque) offrent une malléabilité plus ou moins grande. (Nous avons retranché de cette classe le pélopium, qui, en effet, n'existe pas, puisque H. Rose a reconnu son identité avec le niobium.)

Manganèse *.	Cuivre *.	Uranium.
Fer *.	Plomb *.	Argent *.
Cobalt *.	Bismuth.	Or *.
Nickel *.	Mercure *.	Platine *.
Chrome.	Étain *.	Palladium *.
Tungstène.	Titane.	Rhodium.
Molybdène	Tantale	Iridium *.
Vanadium.	ou Colombium.	Ruthénium.
Zinc *.	Niobium.	Osmium.
Cadmium *.	Antimoine.	

Parmi les métaux usités, le bismuth et l'antimoine, trop fragiles pour être employés isolément, entrent dans plusieurs alliages.

Digitized by Google

amalgame l'argent avec un excès de mercure, on presse ensuite le mélange dans une peau de chamois, l'excès du métal fluide (mercure) sort entraînant un peu d'argent, et le poids de l'amalgame solide qui reste montre que les deux métaux y sont unis en proportions fixes.

Ainsi, dans la même substance on trouve toujours les mêmes éléments unis dans les mêmes proportions : telle est la définition de la loi générale des proportions définies. Il est digne de remarque que cette loi, fondée sur la théorie de Dalton et les travaux modernes de Gay-Lussac, s'accorde, ainsi que le fait observer M. Dumas, soit avec l'hypothèse des philosophes grecs sur les limites de la divisibilité des corps (atomes ou molécules insécables), soit avec les expressions des saintes Écritures : « Dieu, dit la Bible, a tout créé par nombre, poids et mesure (*). »

Isomérie. — La réciproque de la loi précédente est-elle vraie? les mêmes éléments unis dans les mêmes proportions produisent-ils toujours une même substance? Non, sans doute : car l'arrangement des molécules et même une cohésion différente, ou le rapprochement plus ou moins grand des molécules, peuvent produire, avec les mêmes éléments, en égales proportions, des *composés* différents que l'on appelle *isomères* ou *isomériques* (**).

(*) D'après une série de recherches sur les lois des proportions chimiques accomplies avec les soins les plus minutieux, par M. Stas, de 1860 à 1865, et dont les résultats coïncident exactement avec ceux qu'avait obtenus M. de Marignac en 1843, dans la détermination des rapports proportionnels entre le bromure de potassium et l'argent, on pourrait conclure que la loi des proportions chimiques est l'expression d'une relation mathématique, que le poids d'un même corps déterminé à l'aide de différents éléments est identique; mais que les poids atomiques ne sont pas des multiples exacts de l'hydrogène représenté par 1, suivant l'hypothèse de Prout, ou même par 0,50 ou par 0,25.

Voici les nombres auxquels conduiraient ces expériences en les rapportant à l'hydrogène pris pour unité.

Hydrogène étant.....	1	Chlore.....	35,368
Oxygène.....	15,960	Iode.....	126,533
Argent.....	107,660	Lithium.....	7,004
Azote.....	14,009	Potassium.....	39,040
Brôme.....	79,750	Sodium.....	22,980

Voir le t. XXXV des Mémoires de l'Académie royale des sciences, des lettres et des beaux-arts de Bruxelles, 1865.

Au reste, si de telles approximations poussées jusqu'aux limites où il nous est permis d'atteindre, ont une importance réelle au point de vue de la philosophie de la science, elles n'auraient en général, dans les applications, que des influences insensibles.

(**) *Isomérie* exprime directement : *de même composition*, et sous-entend *doué de propriétés différentes.*

Digitized by Google

C'est ainsi que, par l'effet d'une simple différence de cohésion dans des substances toutes composées en poids de 44,4 de carbone et de 55,6 d'eau (ou de ses éléments, hydrogène 6,2, oxygène 49,4), on trouve non-seulement l'*amidon* des céréales et les *fécules* alimentaires des divers tubercules, mais encore les *fibres textiles* (cellulose) complétement indigestes, telles que celles du coton, du chanvre, du lin, etc., la *dextrine* qui est soluble dans l'eau froide ou chaude, et l'*inuline* soluble à chaud, précipitable, à un certain degré de concentration, en granules ou sphérules par le refroidissement.

Isomorphisme. — Les substances qui peuvent cristalliser sous des formes appartenant au même système cristallin avec de très-légères différences dans les valeurs absolues de leurs angles, et qui, en outre, sont susceptibles de se substituer en toutes proportions, en produisant des cristaux semblables, sont désignés sous la dénomination d'*isomorphes;* la loi appelée *isomorphisme* a été découverte par Mitscherlich.

C'est ainsi qu'en abandonnant des solutions, des sulfates de fer et de cuivre, on obtient par le refoidissement des cristaux offrant les formes du sulfate de cuivre, à quelques légères différences près dans les angles. Les proportions peuvent varier sans limites, suivant les quantités introduites dans la solution; on ne reconnaîtrait pas à l'aspect le mélange des deux sulfates, si la belle nuance bleue appartenant au sulfate de cuivre ne virait graduellement à la couleur verdâtre à mesure que les proportions du sulfate de fer augmentent. Nous verrons plus loin qu'il importe beaucoup pour certaines applications d'avoir recours à l'analyse pour reconnaître ces sortes de cristaux complexes ou constater la pureté du sulfate de cuivre cristallisé.

C'est encore ainsi que la potasse et l'ammoniaque peuvent être substituées l'une à l'autre dans l'alun; qu'on peut remplacer dans la même cristallisation l'alumine par le sesquioxyde de fer, sans que les formes cristallines de ces aluns soient changées. Les applications spéciales de l'alun de potasse et de l'alun d'ammoniaque donnent en certaines occasions, que nous ferons connaître, beaucoup d'intérêt à ces notions et aux procédés simples d'analyse, qui permettent de caractériser nettement chacun des deux aluns, ainsi que l'alun complexe obtenu par une commune cristallisation dans le même liquide.

Dimorphisme. — C'est aussi à l'arrangement particulier des particules que l'on attribue la propriété du même corps d'af-

Digitized by Google

fecter des formes différentes : le soufre, par exemple, quand sa cristallisation, naturelle ou artificielle, provient de sa dissolution dans le sulfure de carbone, se présente en octaèdres, tandis que la cristallisation qu'il donne par refroidissement, après avoir été fondu, se présente sous forme de prismes allongés; nous verrons plus loin que le soufre peut affecter successivement les deux formes en cristallisant dans un même dissolvant.

Le carbonate de chaux constitue les cristaux rhomboédriques du spath d'Islande et les cristaux d'arragonite prismatique, dont les formes sont incompatibles, bien qu'elles appartiennent au même composé.

Le même corps peut même affecter des états différents soit dans ses cristaux, soit dans ses solutions, à la faveur de certains liquides. Ces différences se manifestent dans plusieurs corps avec des propriétés moléculaires faciles à constater sous l'influence de la lumière polarisée, en employant les méthodes fondées par Biot. On doit à ce savant et à M. Pasteur de remarquables exemples de ces déterminations, souvent indispensables pour constater l'identité ou les dissemblances entre des corps dont on veut approfondir l'étude.

9. Distribution des éléments dans la croûte du globe terrestre.

Les 64 corps simples sont répandus inégalement dans la nature : la plupart engagés dans diverses combinaisons; quelques-uns se rencontrent parfois ou habituellement à l'état natif.

Dans une note étendue sur les émanations volcaniques et métallifères, M. Élie de Beaumont a présenté des considérations remarquables sur la distribution naturelle des corps simples; nous en extrairons quelques généralités et surtout un tableau synoptique qui résume les pensées de l'auteur.

Le globe terrestre renferme une immense masse centrale incandescente dont l'existence se révèle par les grands phénomènes volcaniques (*). Les éruptions des volcans amènent à la super-

(*) En constatant, en effet, par des expériences faites dans les mines et dans les trous de sonde, que la température s'élève à mesure que l'on atteint une plus grande profondeur, que cet accroissement est d'environ 1 degré centésimal pour 30 mètres, on a pu en conclure, en supposant la loi continue, qu'à une profondeur de 9 myriamètres au plus, la température sous la couche terrestre s'élèverait au delà de 3000°, dépassant tout ce que nous pouvons produire, et capable de mettre en fusion toutes les roches connues.

Digitized by Google

ficie du globe des roches en fusion, des laves et des matières volatilisées ou gazéiformes.

A ces phénomènes se rattachent les vapeurs chaudes dégagées, même à des distances considérables, des volcans en activité : telle est sans doute l'origine des suffioni de Toscane qui amènent à la surface du sol l'acide borique, exploité industriellement (*voy.* plus loin); telle est aussi celle des eaux thermales et d'un grand nombre d'eaux minérales.

On distingue deux classes de produits volcaniques : les uns à la manière des laves, les autres à la manière du soufre, du sel ammoniac, etc.

M. Élie de Beaumont désigne l'ensemble de ces produits sous la dénomination d'*émanations* volcaniques et métallifères, parce que la plupart des filons métalliques lui semblent s'y rapporter; on doit même y comprendre un grand nombre de gîtes minéraux pierreux.

On est conduit à penser qu'au moment où la surface du globe en fusion commençait à se refroidir, les différents corps simples s'y trouvèrent répandus sans ordre déterminé; que dans ce *chaos primitif* où les premières masses granitiques se sont formées, peu à peu les matières *éruptives à la manière des laves* sont devenues moins siliceuses et les émanations *volcaniques à la manière du soufre* qui, à l'origine, contenaient presque tous les corps simples, sont devenues graduellement moins complexes.

Le tableau de la page 26 peut donner une idée des notions acquises aujourd'hui sur la distribution des corps simples dans la nature minérale et parmi les êtres organisés.

On voit qu'à la surface du globe se trouvent 18 corps simples (indiqués par des astérisques dans la première colonne) en y comprenant ceux dont les quantités pondérales sont très-faibles, comme le brome et l'iode, qui souvent, peut-être toujours, accompagnent en petites proportions le chlore. Les mêmes corps au nombre de 18 se trouvent également dans les êtres organisés, comme l'indique la douzième colonne.

On remarque (2e et 3e colonnes) les roches volcaniques actuelles et anciennes renfermant les mêmes corps élémentaires au nombre de 14 à 15.

Dans les roches volcaniques anciennes se trouvent les 15 corps simples comprenant, outre les 14 de la 2e colonne, le phosphore, que l'on a rarement observé à l'état de phosphate de chaux dans ces roches.

Digitized by Google

Les roches basiques contiennent 30, les granites 42 et les filons stannifères 48 de ces éléments. Les filons ordinaires et géodes 43, les sources minérales 24 et les émanations volcaniques 19.

Parmi les 30 éléments que renferment les roches basiques (4e colonne), on trouve les corps simples des roches volcaniques anciennes et actuelles; ces roches éruptives sont en grande partie constituées par des silicates à grand excès de bases, de là le nom de basiques qui les distingue; ces roches contiennent fréquemment de l'eau (serpentine, diallage), qui se trouve aussi dans beaucoup de roches anciennes, mais rarement dans les roches volcaniques modernes.

Les roches appelées granites contiennent des silicates saturés de silice et souvent du quartz en grain; elles sont donc avec excès d'acide, distinctes par conséquent des roches basiques.

Les éléments, au nombre de 19 dans la 9e colonne, composent les émanations actuelles des volcans; la 10e colonne présente les corps simples au nombre de 20, qui se trouvent à l'état isolé et parmi lesquels l'or, le platine et ceux qui accompagnent ce dernier sont presque toujours rencontrés à l'état natif.

Aux 59 éléments inscrits dans ce tableau il faut ajouter l'erbium, le terbium et l'ilménium; les 2 premiers se trouvent constamment avec l'yttrium, découvert dans l'yttrotantalite; il faudrait, en outre, y comprendre les trois métaux plus récemment découverts, le rubidium, le cœsium et le thallium (*voy.* ci-dessus, p. 18), et l'on devrait en retrancher le *pelopium*, métal dont H. Rose a reconnu l'identité avec le niobium. En définitive le nombre des corps simples se trouverait être alors de 64, comme nous l'avons dit plus haut, ce qui est admis dans l'état actuel de la science.

Les radicaux natifs se sont rencontrés au nombre de 20; enfin dans les aérolithes (11e colonne) se sont trouvés 21 corps simples.

La série des phénomènes ou des réactions chimiques dont le globe terrestre porte les traces, paraît avoir eu un commencement que la science fait entrevoir. Les plus intenses de ces phénomènes ont dû se passer avant que l'existence des êtres organisés pût avoir lieu, et le plus complet, le plus délicat parmi ces êtres, l'homme, a paru le dernier, lorsque l'action des foyers intérieurs a été réduite à son minimum d'énergie, lorsque la plupart des principes de la terre ont été fixés ou engagés dans des combinaisons inoffensives.

Digitized by Google

TABLEAU SYNOPTIQUE de la distribution des corps simples dans la nature.	1 Corps les plus répandus à la surface du globe.	2 Roches volcaniques actuelles.	3 Roches volcaniques anciennes.	4 Roches basiques.	5 Granites.	6 Filons stannifères.	7 Filons ordinaires et geodes.	8 Sources minérales.	9 Émanations volcaniques	10 Radicaux natifs.	11 Aérolithes.	12 Corps organisés.
1 Potassium	*	*	*	*	*	*	*	*	*	....	*	*
2 Sodium	*	*	*	*	*	*	*	*	*	....	*	*
3 Lithium	....	....	....	....	*	*	....	*				
4 Baryum	....	....	....	....	....	*	*	*				
5 Strontium	....	....	....	....	....	....	*	*				
6 Calcium	*	*	*	*	*	*	*	*	*	....	*	*
7 Magnésium	*	*	*	*	*	*	*	*	....	....	*	*
8 Yttrium	....	....	....	....	*	*						
9 Glucinium	....	....	....	....	*	*	*					
10 Aluminium	*	*	*	*	*	*	*	*	*	....	*	*
11 Zirconium	....	....	....	....	*	*						
12 Thorium	....	....	....	....	*							
13 Cerium	....	....	....	....	*	*						
14 Lantane	....	....	....	....	*	*						
15 Didyme	....	....	....	....	*	*						
16 Uranium	....	....	....	....	*	*	*					
17 Manganèse	*	*	*	*	*	*	*	*	*	....	*	*
18 Fer	*	*	*	*	*	*	*	*	*	....	*	*
19 Nickel	....	....	....	....	....	*	*	....	....	....	*	
20 Cobalt	....	....	....	*	*	*	*	*	....	....	*	
21 Zinc	....	....	....	*	*	*	*					
22 Cadmium	....	....	....	....	....	*	*					
23 Étain	....	....	....	....	*	*	*					
24 Plomb	....	....	....	*	*	*	*	....	*	*	*	
25 Bismuth	....	....	....	*	*	*	*	....	....	*		
26 Cuivre	....	....	....	*	*	*	*	*?	*	*	*	
27 Mercure	....	....	....	....	....	....	*	....	....	*		
28 Argent	....	....	....		*	*	*	....	....	*		
29 Palladium	....	....	....	*	*?	*	*	....	....	*		
30 Rhodium	....	....	....	*	....	....	....	....	....	*		
31 Ruthénium	....	....	....	*	....	....	....	....	....	*		
32 Iridium	....	....	....	*	....	....	....	....	....	*		
33 Platine	....	....	....	*	....	....	*	....	....	*		
34 Osmium	....	....	....	*	....	....	....	....	....	*		
35 Or	....	....	....	*	*	*	*	....	....	*		
36 Hydrogène	*	*	*	*	*	*	*	*	*	....	*	*
37 Silicium	*	*	*	*	*	*	*	*	*	....	*	*
38 Carbone	*	....	....	....	*	*	*	*	*	*	*	*
39 Bore	....	....	....	....	*	*	*	*	*			
40 Titane	....	*	*	*	*	*	*					
41 Tantale	....	....	....	....	*	*						
42 Niobium	....	....	....	....	*	*						
43 Pélopium	....	....	....	....	*	*						
44 Tungstène	....	....	....	....	*	*						
45 Molybdène	....	....	....	....	*	*	*					
46 Vanadium	....	....	....	....	....	*	*					
47 Chrome	....	....	*	*	*	*	*	....	....	....	*	
48 Tellure	....	....	....	....	....	*	*	....	....	*		
49 Antimoine	....	....	....	....	....	*	*	....	....	*		
50 Arsenic	....	....	....	*	*	*	*	*	*	*		
51 Phosphore	*	....	....	*	*	*	*	*	....	....	*	*
52 Azote	*	....	....	....	....	....	....	*	*	*	*	*
53 Sélenium	....	....	....	....	....	*	*	....	*	*	*	
54 Soufre	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
55 Oxygène	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
56 Iode	*	....	....	....	....	....	*	*				*
57 Brôme	*	....	....	....	....	....	*	*				*
58 Chlore	*	*	*	*	*	*	*	*	*	....	*	*
59 Fluor	*	*	*	*	*	*	*	*	....	....	....	*
	18	14	15	30	42	48	43	24	19	20	21	18

Digitized by Google

OXYGÈNE.

1. — ÉTAT NATUREL. — 2. HISTORIQUE. — 3. PROPRIÉTÉS. — 4. EXTRACTION. 5. USAGES GÉNÉRAUX. — 6. APPLICATIONS SPÉCIALES.

1. État naturel.

L'oxygène est généralement répandu partout dans la nature; mélangé avec l'azote dans des rapports peu variables, de 21 à 79 en volume, ces deux gaz constituent presque la totalité de l'air atmosphérique; uni à l'hydrogène, il forme l'eau; combiné aux métalloïdes, il constitue plusieurs acides; uni aux divers métaux, il fait partie d'autres acides, des oxydes, des bases alcalines et terreuses, et, par conséquent, des substances minérales que l'on trouve dans tous les terrains; enfin l'oxygène est un des éléments constitutifs de tous les êtres organisés, végétaux et animaux.

2. Historique.

La découverte de l'oxygène remonte à 1774; elle est due à Priestley. Nommé d'abord *air déphlogistiqué*, *air vital*, etc., il reçut de Lavoisier une détermination précise et, lors de la formation de la nomenclature chimique, le nom d'*oxygène*, parce qu'on supposait, à tort cependant, que seul il avait la propriété d'*engendrer des acides* en se combinant à d'autres corps (*).

3. Propriétés.

Lavoisier, après une étude exacte et approfondie, fit connaître au monde savant les propriétés principales de l'oxygène, le rôle

(*) D'après M. Hoëfer, dès le quinzième siècle, Eck, de Sulzbach, avait expérimentalement établi que les métaux augmentent de poids par une longue calcination, que cette augmentation venait *de ce qu'un esprit s'unit au métal :* car le *cinabre artificiel* (oxyde rouge de mercure) *soumis à la distillation, dégage un esprit*.

En 1630, Jean Rey démontrait que les accroissements de poids de l'étain et du plomb par la calcination étaient dus à l'air, et il prouvait expérimentalement, en outre, que l'air est pesant. Bayen, contemporain de Lavoisier, en opérant sur l'étain, arriva aux mêmes conclusions que Jean Rey.

Digitized by Google

immense qu'il joue dans la combustion, dans la formation de l'eau, et dans l'acte de la respiration, le sépara de l'azote, démontra les caractères tout différents des deux gaz contenus dans l'air atmosphérique (Œuvres de Lavoisier, réunies par M. Dumas et publiées en 1861, 1862 et 1865 par les soins de M. le ministre de l'instruction publique).

L'oxygène, à l'état libre, est incolore, invisible, sans odeur, gazéiforme sous toutes les pressions et à toutes les températures dont les chimistes ont pu disposer. Sa densité, d'après MM. Dumas et Boussingault, est de 1105,7, et 1105,63 suivant M. Regnauld, l'air à volume égal, dans les mêmes conditions, pesant 1000; à 0^0, sous la pression de 76^c de mercure, 1 lit. d'oxygène pèse 1,105 63 $\times$ 1,2932 (poids de 1 lit. d'air) divisé par 1000 = 1,4298: à la température ordinaire, l'eau en dissout seulement 3,73 pour 100 de son volume; il réfracte moins la lumière que tous les autres gaz.

Les nombreuses combustions qu'il peut accomplir le caractérisent : on signale sans peine sa présence dans une cloche en verre qu'il remplit, en y plongeant une allumette qu'on vient d'éteindre et dont le bout charbonné est à peine rouge : il la rallume aussitôt et la fait brûler très-vivement (*). Dans des conditions semblables le soufre, le phosphore, le charbon brûlent avec une vivacité beaucoup plus grande que dans l'air atmosphérique (**); un bout de fil de fer ou bien un mince ressort de montre portant à son extrémité un petit morceau de charbon incandescent, plongé dans un flacon plein de gaz oxygène, s'allume et brûle en projetant des étincelles formées par les globules métalliques en partie oxydés, qui scintillent en traversant le gaz.

Une foule de combustions lentes ont lieu sous l'influence de l'oxygène : c'est ainsi que, dans l'air humide, plusieurs sulfures se convertissent en sulfates par une combustion graduelle du soufre et du métal qui les forment; que diverses substances, et débris organiques se désagrégent, fermentent, pourrissent : leur carbone brûlé constitue de l'acide carbonique, leur hydrogène

(*) Le composé d'oxygène et d'azote, appelé protoxyde d'azote, produit un phénomène analogue, mais avec bien moins d'énergie.

(**) On introduit, par exemple, dans un flacon de deux ou trois litres l'un de ces corps que l'on vient d'allumer sur une petite capsule en poterie, et qui est soutenue par une tige coudée, adaptée au bouchon; la combustion s'active aussitôt en répandant un grand éclat lumineux.

Digitized by Google

s'unit à l'oxygène et forme de l'eau; souvent alors des réactions plus complexes, dans lesquelles interviennent, outre l'oxygène, l'hydrogène et le carbone, l'azote et le soufre, donnent lieu à la formation non-seulement de l'eau et de l'acide carbonique, mais encore de l'alcool, des acides acétique, lactique, de l'hydrogène carboné, de l'ammoniaque, de l'acide sulfhydrique, etc., etc.

4. Extraction.

Plusieurs oxydes métalliques : l'oxyde d'argent, l'oxyde rouge de mercure, par exemple, laissent dégager l'oxygène par un simple échauffement à une température de 100 à 150° : on pourrait donc obtenir très-facilement l'oxygène en chauffant l'un ou l'autre de ces oxydes dans une éprouvette en verre, munie d'un tube recourbé, celui-ci s'engageant sous une cloche ou sous des flacons pleins d'eau renversés dans une cuve. Mais le prix élevé de ces oxydes rendrait la préparation très-coûteuse, pour peu que l'on perdît une portion des matières premières durant la manipulation.

Un moyen plus économique consiste à décomposer au rouge vif le bioxyde de manganèse, dont on trouve d'abondantes mines en France, en Allemagne et en Angleterre; on opère cette décomposition, soit dans une cornue en grès chauffée au milieu d'un four à dôme, soit dans une bouteille épaisse en terre réfractaire ou à creuset.

La figure 1 représente l'appareil usité en pareil cas : la bouteille A est munie d'un tube en grès entrant à frottement dans l'embouchure de la bouteille; un peu de plâtre gâché, qu'on engage en adaptant le tube, rend la jonction hermétique; au bout du tube de grès est adapté un bouchon traversé par un tube de verre qui se recourbe sous la planchette d'une cuve E, soutenant le flacon D, préalablement rempli d'eau et renversé sur la planchette au-dessus du trou correspondant au bout du tube recourbé. Un fourneau à vent GGG, rempli de coke incandescent, porte le manganèse en poudre que contient la bouteille, à la température où la décomposition s'opère.

Les premières portions de gaz entraînant avec elles l'air interposé dans le manganèse et dans la partie libre de la bouteille, on doit laisser perdre ces premières portions, si l'on veut recueillir du gaz oxygène pur.

On peut ainsi remplir successivement plusieurs flacons de gaz;

Digitized by Google

on recueillera plus facilement tout le produit gazeux, soit dans un gazomètre analogue à celui que nous décrirons en parlant de

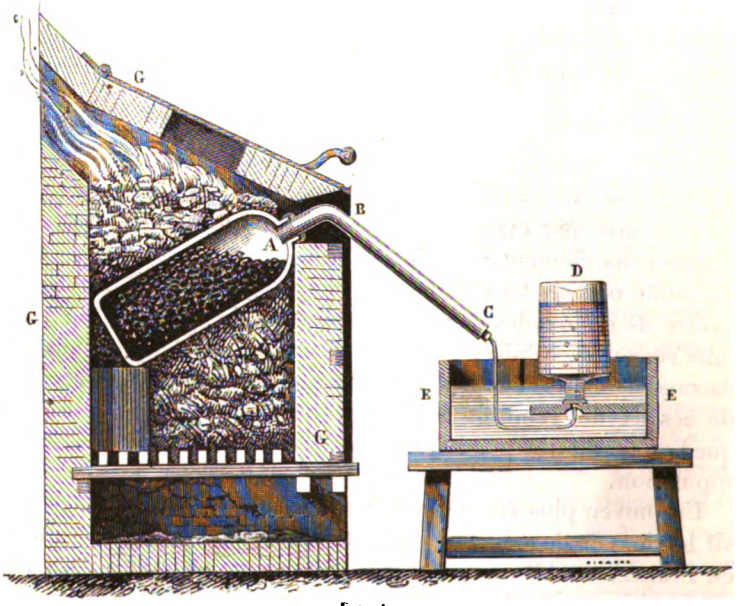


Fig. 1.

l'appareil à produire le gaz acide carbonique, destiné à fabriquer les eaux ou boissons gazeuses, soit dans un récipient spécial usité dans les laboratoires.

Lorsqu'on veut en effet recueillir 8 à 10 litres de gaz oxygène et au delà, les cloches en verre seraient insuffisantes; on peut se servir d'un récipient en cuivre ou laiton indiqué fig. 2 : il se compose d'un vase clos AB au-dessus duquel un deuxième vase cylindrique CD est maintenu par cinq tubes en laiton, dont un portant un robinet *e* est ouvert au niveau du fond supérieur du vase AB et du fond inférieur du vase CD; un autre tube, muni également d'un robinet *f*, fait communiquer à volonté le vase CD, au niveau de son fond avec la partie inférieure du vase AB, vers laquelle il se prolonge jusqu'à 1 centimètre du fond (comme l'indique la double ligne ponctuée); près du fond B est fixé un ajutage extérieur *g* fermé hermétiquement à volonté par une virole à vis. Un tube indicateur latéral en verre communiquant à chacune de ses extrémités avec le vase AB par les deux aju-

Digitized by Google

tages *hh*, sert à montrer extérieurement le niveau du liquide dans le vase, enfin un ajutage à robinet près de la partie supérieure du vase, en A, sert à diriger et régler un courant de gaz vers un tube à combustion ou tout autre appareil.

Fig. 2.

Voici comment on peut faire fonctionner ce récipient ou gazomètre : toutes les issues étant closes, on ouvre les deux robinets *e*, *f*, on remplit complétement le vase AB en versant l'eau dans le vase CD (le liquide s'écoulant par le long tube *ff'*, fait sortir l'air par le tube court *e*), on ferme alors les deux robinets *e*, *f*; lorsqu'on veut ensuite remplir de gaz le récipient AB, on ouvre l'ajutage *g* (qui ne peut laisser sortir le liquide maintenu par la pression atmosphérique), puis on introduit dans cet ajutage le bout du tube abducteur de gaz oxygène; au fur et à mesure que ce gaz entre il se rend à la partie supérieure du récipient et l'eau déplacée s'écoule par l'ajutage *g* dans la cuvette J. On reconnaît au tube indicateur *hh* le niveau du liquide s'abaissant à mesure que le gaz afflue. Lorsque le niveau de l'eau correspond au bas du tube indicateur, on retire le tube abducteur, on ferme l'ajutage *g* et l'on peut disposer du gaz que contient le récipient, il suffit pour cela de remplir d'eau le vase CD, puis d'ouvrir le robinet *f*, le gaz se trouve alors comprimé, plus que la pression atmosphérique, de la colonne d'eau entre le niveau du liquide dans le vase CD et le niveau dans le vase AB; par conséquent si l'on pose une éprouvette renversée pleine d'eau sur l'embouchure du tube court, en ouvrant son robinet *e* on remplit aisément l'éprouvette de gaz. Si l'on voulait disposer d'un courant continu on adapterait un tube abducteur à l'ajutage latéral, puis ouvrant plus ou moins le robinet de cet ajutage on réglerait à volonté l'écoulement du gaz, à la seule condi-

Digitized by Google

tion de maintenir la pression en tenant constamment plein le vase CD.

La disposition que nous venons d'indiquer s'applique également à l'extraction de l'oxygène par la calcination du chlorate de potasse mélangé de bioxyde de manganèse, pour rendre le dégagement plus régulier ; seulement la température du rouge sombre suffit dans ce dernier cas, et la bouteille en argile réfractaire dure plus longtemps (*voy.* plus bas).

Dans les laboratoires on se sert plus ordinairement de cornues en grès pour obtenir du gaz oxygène, en décomposant le bioxyde de manganèse.

Réactions qui dégagent l'oxygène. — Lorsqu'on décompose le bioxyde de manganèse MnO^2, par une forte calcination, on met en liberté un tiers de l'oxygène que cet oxyde renferme, et il reste un oxyde mixte retenant 1 équivalent de bioxyde avec 2 équivalents de protoxyde; on peut représenter ainsi cette réaction :

$$3MnO^2 = 2MnO + MnO^2 + O^2 = Mn^3 O^4 + O^2.$$

Ainsi 100 grammes de bioxyde de manganèse qui contiennent 38 d'oxygène, en donnent $\frac{1}{3}$ ou 12,66. On peut obtenir moitié plus d'oxygène, c'est-à-dire 18,99, au lieu de 12,66, en traitant le manganèse, en poudre fine, par un excès d'acide sulfurique concentré et chauffant avec précaution, car alors il reste un sulfate de protoxyde (à cela près que 1 à 2 centièmes de sulfate de peroxyde se forment aussi) : la moitié environ de l'oxygène du bioxyde est mise en liberté. La température peu élevée que nécessite cette dernière réaction permet de l'opérer dans un ballon en verre, et le bas prix actuel de l'acide sulfurique rend cette préparation peu dispendieuse; en tout cas si le bioxyde de manganèse contenait du carbonate de chaux, il se dégagerait avec l'oxygène du gaz acide carbonique que l'on pourrait retenir en faisant passer les gaz dans un flacon laveur contenant une solution de soude caustique : la figure 3 ci-dessous montre le ballon A dans lequel a lieu la réaction de l'acide sur l'oxyde de manganèse, le flacon laveur B et la cloche ou éprouvette C qui reçoit le gaz.

Si l'on emploie le chlorate de potasse, dans l'appareil ci-dessus (fig. 1), on le mélange avec son volume d'oxyde de manganèse en poudre grenue; celui-ci, au moment de la réaction, divise la matière pâteuse et favorise ainsi mécaniquement le dégagement

Digitized by Google

du gaz. L'oxyde n'étant pas d'ailleurs altéré peut servir indéfiniment, à la seule condition de le débarrasser du résidu salin (chlorure de potassium) par un lavage.

La réaction que la température détermine sur le chlorate est simple : tout l'oxygène de l'acide chlorique, c'est-à-dire 5 équivalents sont mis en liberté, ainsi que tout l'oxygène de la base ou 1 équivalent ; on obtient donc 6 équivalents d'oxygène (ou 39,5 en poids pour 100 de chlorate). C'est ce qu'on peut présenter par l'équation suivante :

$$KOClO^5 = KCl + O^5 + O, \text{ ou } KCl + O^6.$$

A la vérité la décomposition se fait en deux temps : dès que le chlorate commence à se décomposer, il forme du chlorure de potassium, de l'oxygène se dégage, et seulement une partie de l'oxygène oxyde davantage l'acide chlorique (qui prend 7 équi-

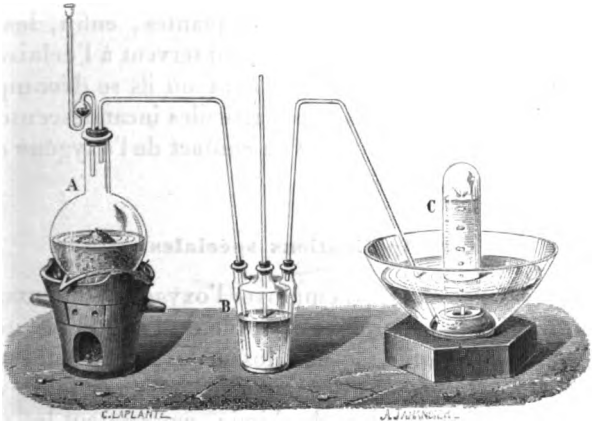


Fig. 3.

valents d'oxygène au lieu de 5) et constitue un heptachlorate de potasse ; celui-ci se décompose ensuite lorsque la température s'élève davantage, et c'est alors que le dégagement devient brusque si l'on n'a mélangé une quantité suffisante d'oxyde de manganèse (ou d'oxyde de cuivre) ; tout le gaz étant à la fin dégagé, 100 de chlorate sec donnent ainsi en poids 39,16 de gaz oxygène, et laissent, en résidu solide, 60,84 de chlorure de potassium.

Digitized by Google

5. Usages généraux.

L'oxygène est indispensable à la germination des graines comme à la respiration des animaux : dans les deux cas, son action se porte sur une partie des matières organiques alimentaires qu'il brûle lentement en produisant la chaleur utile à la vie.

Ce n'est qu'au moyen de l'oxygène de l'air que l'on peut entretenir économiquement la combustion vive du bois, de la tourbe, des lignites, des houilles; ces combustibles développent ainsi la chaleur nécessaire à une foule d'industries aussi bien qu'au chauffage domestique. Les fermentations que l'industrie utilise, celles qui transforment les débris organiques en gaz acide carbonique, carbonate d'ammoniaque et vapeurs qu'elles répandent dans l'atmosphère, prennent naissance sous l'influence de l'oxygène atmosphérique et des ferments : ces produits gazéiformes concourent à la nutrition des plantes; enfin, les divers composés liquides, solides et gazeux qui servent à l'éclairage, ne produisent de la lumière qu'au moment où ils se décomposent, laissent précipiter le carbone en particules incandescentes et se brûlent complétement à l'aide et au contact de l'oxygène de l'air à la superficie de la flamme.

6. Applications spéciales.

On a essayé avec succès d'employer l'oxygène pour maintenir la composition et la propriété respirable de l'air qu'on ne peut renouveler dans certains espaces clos où des hommes travaillent, notamment sous les cloches des plongeurs (*); une foule d'opérations, dans les laboratoires de chimie, empruntent les secours de l'oxygène pour activer ou compléter les combustions propres aux analyses. Nous verrons, plus loin, comment, à l'aide des courants continus d'oxygène et d'hydrogène, mêlant 1 volume du premier à 2 volumes du second, on produit en les enflammant de très-hautes températures.

(*) Toutefois, on entretient d'une manière plus sûre et plus économique l'air respirable sous les cloches immergées, ou même dans une enveloppe, sorte de veste en tissus imperméables, à capuchon en laiton ou bronze, qui entoure la partie supérieure du corps ainsi que la tête de l'homme; on refoule sans cesse dans cet espace de l'air en abondance et dont l'excès ressort en soulevant une soupape et par toutes les jointures, prévenant ainsi l'accès de l'eau.

Digitized by Google

Sans doute l'industrie tirerait un bon parti de l'oxygène pour la production de la chaleur et de la lumière, l'acidification du soufre, etc., si ce gaz était obtenu à peu de frais. C'est un des problèmes d'un haut intérêt mis au concours par la Société d'encouragement pour l'industrie nationale.

Dans certaines circonstances l'oxygène atmosphérique soit électrisé, soit dans un état allotropique où son action est très-énergique, produit de remarquables effets d'oxydation (*voy.* Ozône, p. 78).

Digitized by Google

HYDROGÈNE.

1. HISTORIQUE. — 2. PROPRIÉTÉS. — 3. EXTRACTION. — 4. APPLICATIONS.

1. Historique.

Les anciens chimistes avaient des notions vagues sur l'hydrogène : Cavendish fit sur ce gaz les premières expériences précises. On l'appela d'abord *gaz inflammable;* puis il reçut le nom d'*hydrogène* (ὕδωρ, eau; γεννάω, j'engendre), lorsque les bases de la nomenclature chimique actuelle furent posées par les chimistes français.

2. Propriétés.

L'hydrogène, l'un des corps simples, non métalliques, est toujours à l'état aériforme, sous la plus forte pression et les plus basses températures; c'est le plus léger des corps et des gaz connus.

Si l'on représente le poids de l'air atmosphérique par 1000, celui de l'hydrogène sera 69,2, c'est-à-dire près de 14 fois moindre. Sous la pression de 76^{c} et à la température de 0°, 1 lit. de ce gaz ne pèse que 0 gr. 0896. On comprend donc qu'il soit facile de transvaser l'hydrogène recueilli sous une éprouvette A, en inclinant et redressant peu à peu celle-ci au-dessous d'une autre éprouvette B plus large, suivant les positions représentées (fig. 4, 5 et 6); retirant alors la première éprouvette qui ne contient plus que de l'air, on constatera que l'hydrogène est, presque en totalité, passé dans la deuxième B; en y plongeant une allumette enflammée, le gaz brûlera à l'orifice et le bout de l'allumette s'éteindra pour se rallumer en traversant la flamme.

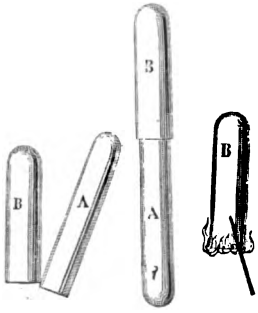


Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6.

Cette expérience prouve donc, en outre, que le gaz hydrogène ne peut brûler sans air (c'est-à-dire sans oxygène), que même il éteint les corps enflammés.

Digitized by Google

Nous rappelons ici que le poids équivalent de l'hydrogène est plus faible que celui de tous les autres corps simples ou composés; on comprend donc que les poids équivalents d'une partie des corps simples aient pu être considérés comme étant des multiples du poids de l'hydrogène pris pour unité (*voy.* ci-dessus, p. 14, 15 et 16, les équivalents chimiques).

3. Extraction.

Les trois procédés d'extraction usités reposent sur la décomposition de l'eau en présence d'un métal facilement oxydable : on peut obtenir, dans les laboratoires, le gaz hydrogène pur en faisant passer lentement de la vapeur d'eau, produite dans une cornue, au travers d'un tube en fer, tel qu'un canon de fusil, rempli de tournure de fer; le canon est fixé dans un fourneau à réverbère qui le maintient à la température du rouge vif; un tube en verre adapté à l'autre extrémité du canon dirige les gaz sous une cloche ou un flacon renversé rempli d'eau privée d'air et d'autres gaz par l'ébullition, ou rempli de mercure. Ce qui se passe est facile à comprendre : la vapeur d'eau cède son oxygène au fer qui le fixe en s'oxydant, et l'hydrogène mis en liberté passe dans la cloche ou dans le flacon. Le premier litre ainsi obtenu contient l'air des cavités libres de la cornue et du canon. Si on laisse perdre deux ou trois litres de gaz, celui qu'on recueillera ensuite sera pur, sauf un peu de vapeur d'eau dont on le débarrassera sans peine en le faisant passer dans un tube-éprouvette rempli de fragments de chlorure de calcium.

En général on se sert dans les laboratoires d'un procédé d'une exécution plus facile : on introduit 60 à 100 grammes de zinc en grenaille dans un flacon A (fig. 7), d'un litre de capacité, à deux ou trois tubulures, et contenant un demi-litre d'eau; sur la première tubulure, on adapte un tube droit *b*, plongeant dans le liquide et terminé en pointe, ou rétréci à la partie inférieure; un autre tube à quatre courbures *c* est fixé par un bou-

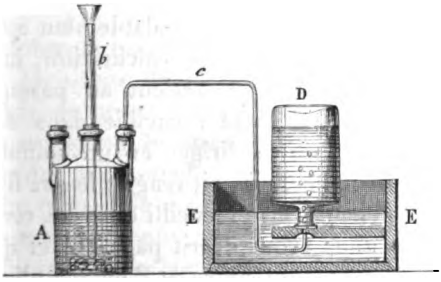


Fig. 7.

Digitized by Google

chon à la deuxième tubulure, son extrémité opposée s'engage dans une cuve à eau E, sous une planchette percée; on recouvre l'orifice du tube avec un flacon D plein d'eau.

Les choses ainsi disposées, on verse avec précaution dans le tube *b*, à l'aide d'un entonnoir, de l'acide sulfurique, qui bientôt occasionne une vive effervescence; peu à peu l'eau est décomposée : l'oxygène s'unit à une quantité proportionnelle de zinc et forme de l'oxyde de zinc; cet oxyde se combine avec un équivalent d'acide sulfurique pour former du sulfate de zinc; l'hydrogène, devenu libre, se dégage, passe dans le flacon renversé D. Suivant que les bulles se succèdent plus ou moins rapidement, on modère ou l'on augmente la quantité d'acide versé dans l'entonnoir. Les deux ou trois premiers litres de gaz obtenus contenant en proportions décroissantes l'air du flacon et du tube, on jette ces produits, et, en continuant l'opération, l'hydrogène arrive pur dans le flacon renversé, sauf une minime quantité de substances à odeur forte; ces substances résultent de la combinaison de l'hydrogène naissant avec des traces de carbone de soufre et d'arsenic unis au zinc qu'on trouve dans le commerce : le 1er composé est une sorte d'huile fétide; le 2e formé d'hydrogène et de soufre; le 3e d'hydrogène et d'arsenic (hydrogène arsenié); on peut éliminer ces matières étrangères en faisant passer le gaz d'abord dans un tube en verre ou siphon renversé, rempli de fragments de ponce imbibés d'une solution de potasse concentrée qui retient l'huile fétide et le composé sulfuré, le gaz passe ensuite dans un tube semblable garni de ponce imprégnée d'une solution de bichlorure de mercure qui retient l'hydrogène arsenié. Enfin si on veut obtenir l'hydrogène sec, il faut lui faire traverser un tube contenant des fragments de chlorure de calcium ou rempli de fragments de ponce, préalablement épurée des chlorures par l'acide sulfurique et la calcination, imprégnée d'acide sulfurique concentré qui retient au passage toute la vapeur d'eau; on peut alors le recueillir dans des cloches sèches sous le mercure, ou le diriger en un courant continu vers les appareils dans lesquels il doit réagir; le gaz hydrogène brut ou épuré peut encore être recueilli dans un récipient semblable à celui que nous avons décrit page 26, et qui permet d'emmagasiner ce gaz ou tout autre et d'en remplir à volonté des cloches ou des flacons, ou d'en obtenir un courant continu facile à régulariser.

On peut représenter ainsi les quantités équivalentes, en poids,

Digitized by Google

des matières employées et des produits obtenus dans cette opération :

Matières premières.		Produits.		
1 équiv. eau décomposée.	112,5	1 éq. hydrogène		12,5
1 » zinc	406,6	1 » protoxyde de zinc.	506,6	= 1 éq. sulfate de zinc. 1006,6
1 » acide sulfurique.	500	1 » acide sulfurique	500	
	1019,1			1019,1

Nous n'avons pas compris dans les quantités employées l'excès d'eau indispensable pour dissoudre le sulfate et éviter sa cristallisation, ni l'excès d'acide qui reste toujours dans le liquide lorsque le dégagement devient insensible.

On obtient plus facilement encore, mais en petite quantité, le gaz hydrogène brut dans un appareil où la production se règle d'elle-même suivant la dépense de ce gaz. Deux vases composent cet appareil : le premier A (fig. 8) est une sorte de carafe portant une tubulure latérale *b*, à laquelle est adapté un robinet B; la carafe étant aux trois quarts remplie d'eau acidulée par 0,2 de son poids d'acide sulfurique, on y introduit la douille d'un ballon C, qui ferme hermétiquement le goulot; au bas de cette douille, on a fixé d'avance, par un bouchon et une ligature *e*, un manchon en zinc *d*, épais de 1 centimètre environ.

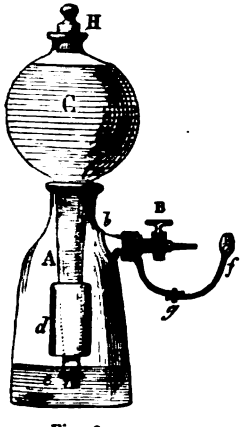


Fig. 8.

Dès que le zinc plonge dans l'acide, la réaction commence, le gaz se dégage, s'accumule au haut de la carafe, presse le liquide, qui monte par la douille dans le ballon C, l'air s'échappe de celui-ci par le goulot, le bouchon H entaillé laissant une issue libre.

Le niveau du liquide s'abaisse graduellement ainsi dans la carafe, et lorsqu'il arrive en *e* tout mouvement s'arrête : car alors le manchon de zinc *d* ne se trouve plus en contact avec le liquide acide; mais aussitôt qu'on ouvre le robinet B pour employer le gaz (soit en le dirigeant par un tube recourbé sous une cloche, soit en le faisant passer dans tout autre appareil), la pression diminuant dans la carafe, le liquide redescend du ballon C, bientôt il baigne le cylindre de zinc, les réactions recommencent et fournissent de nouveau du gaz jusqu'au moment où, fermant le robinet, la dépense s'arrête; la production est de nouveau presque

Digitized by Google

aussitôt limitée par la cessation du contact entre le zinc et l'acide qui remonte dans le ballon.

4. Applications.

Au lieu de recueillir le gaz ainsi dégagé on peut le diriger sur une *éponge* de platine *f* maintenue entre des fils du même métal, à l'extrémité d'une tige courbe tournant sur une articulation *g* qui permet de présenter à volonté l'éponge de platine (*) devant le jet de gaz. Dans cette position l'éponge métallique condensant avec énergie les gaz, détermine une élévation de température qui porte au rouge le métal et suffit pour enflammer le gaz hydrogène. De là le nom de *briquet physique* donné à cet ustensile.

Chalumeau aérhydrique. — Un appareil analogue a été construit en métal (cuivre doublé de plomb intérieurement) avec quelques dispositions spéciales qui facilitent le chargement du zinc en rognures et la vidange du liquide lorsqu'il est presque saturé de sulfate d'oxyde de zinc : cet appareil manufacturier donne un jet continu d'hydrogène appliqué avec succès à souder le plomb avec lui-même.

Cet ingénieux procédé, appelé *soudure autogène*, inventé par M. Desbassayns de Richemond, rend plus économiques, plus solides et plus résistants les immenses vases en plomb dans lesquels on fabrique l'acide sulfurique (cette fabrication est indiquée plus loin ainsi que la description du chalumeau aérhydrique : ustensile en usage aujourd'hui pour braser et souder le plomb, le cuivre, l'or, le platine, et pour façonner des objets de toutes dimensions).

Chalumeau à gaz oxyhydrogène. — En faisant arriver, de deux gazomètres, un volume d'oxygène et deux volumes d'hydrogène vers un tube commun terminé par un bec de platine, à l'aide d'une disposition des tubes et robinets semblable à celle des tubes du chalumeau aérhydrique (*voy.* fin de l'article ACIDE SULFURIQUE), et enflammant le courant des deux gaz réunis, on produit une température excessive. Si l'on expose dans cette flamme un fragment

(*) Cette sorte de mousse métallique très-poreuse s'obtient en décomposant par une température élevée le composé ou sel double (chlorhydrate de platine et d'ammoniaque) ($Pt\ Cl^2 + Az\ H^3$), qui laisse dégager sous l'influence de la chaleur le composé ammoniacal.

Digitized by Google

de chaux, il s'échauffe au rouge blanc et rayonne au point de produire une lumière presque aussi vive que la *lumière électrique* (*voy.* p. 93). On se sert de ces moyens pour éclairer des objets microscopiques, dans les expériences publiques au microscope.

Cuivre révivifié. — L'hydrogène obtenu dans l'un des appareils (fig. 7 ou fig. 8), desséché en le faisant passer sur du chlorure de calcium, sert à révivifier, c'est-à-dire à ramener à l'état métallique des raclures de cuivre que l'on a préalablement oxydées en les calcinant au rouge à l'air, afin de brûler les matières organiques qui salissaient la superficie. Pour opérer ensuite la révivification du métal, il suffit d'enfermer les raclures dans un gros tube en porcelaine ou mieux en cuivre, chauffé au rouge par un fourneau à réverbère; on fait passer le courant d'hydrogène sec, qui enlève l'oxygène à l'oxyde et forme de l'eau en vapeur; celle-ci va se condenser dans un ou deux flacons à l'autre bout de l'appareil. Lorsqu'il ne se forme plus d'eau, tout l'oxyde est réduit : on enlève alors le feu, et l'on continue de faire passer le courant d'hydrogène sec; dès que le tube est refroidi, on le démonte et l'on extrait le cuivre brillant, que l'on enferme dans des flacons bien secs, bouchés à l'émeri.

Ballons. — Les premiers aérostats imaginés par Montgolfier étaient formés d'une enveloppe légère, hémisphérique à la partie supérieure, et terminée au-dessous en forme ellipsoïdale; une large ouverture circulaire à la partie inférieure recevait librement les produits gazeux d'étoupes imbibées d'alcool et d'essence de térébenthine, allumées et maintenues à environ 1 ou 2 mètres de distance par des fils métalliques. Bientôt le ballon, gonflé par un mélange d'air et de gaz échauffés et de vapeur, devenait, en somme, plus léger que l'air ambiant; dès lors il avait acquis une force ascensionnelle notable et s'élevait dans les airs.

On comprend tout ce que de pareils aérostats avaient d'irrégulier dans leur marche (malgré de notables perfectionnements dans la construction d'un fourneau de tôle mince permettant de brûler de la paille et d'autres combustibles légers) par suite des variations d'intensité et de direction de la flamme, de la condensation des vapeurs, de la faible résistance d'une enveloppe très-mince, des chances d'incendie durant les oscillations occasionnées par les mouvements de l'air.

L'emploi d'un gaz beaucoup plus léger que l'air dilaté permet d'éviter la plupart de ces inconvénients : l'hydrogène appliqué aux ballons par des procédés simples, que nous allons brève-

Digitized by Google

ment décrire, eut aussi d'autres inconvénients qui l'ont récemment fait abandonner et remplacer par le gaz hydrogène carboné, tel qu'on peut l'obtenir en décomposant la houille dans des cylindres chauffés à 11 ou 1200° c[1]; ce dernier gaz étant environ six fois plus pesant que l'hydrogène, exige l'emploi de ballons d'une dimension plus grande; mais il est obtenu plus économiquement, moins sujet aux déperditions et laisse plus de sécurité aux aéronautes (*voy.* le *Gaz d'éclairage*, à la fin du second volume).

On prépare ordinairement le gaz hydrogène impur applicable aux aérostats, en substituant au zinc des rognures de tôle et d'autres débris de fer mince et le moins possible oxydé; on obtient, dans ce cas, du sulfate de fer au lieu de sulfate de zinc : la réaction est d'ailleurs la même. L'appareil simple et économique dont on se sert se compose de tonneaux bien cerclés, contenant la ferraille et l'eau; un tube droit en plomb, plongeant dans le liquide, permet de verser l'acide lorsque tout est disposé pour recevoir le gaz.

Un second tube, quatre fois courbé à angle droit, conduit l'hydrogène sous la cloche en tôle peinte immergée dans l'eau d'un cuvier et maintenue par un poids assez fort, ou par des traverses boulonnées. Un tuyau en cuir épais, adapté au haut de la cloche, conduit le gaz dans le ballon.

Quelque soin que l'on prenne, il se perd toujours un peu de gaz, et les dernières portions d'acide réagissent très-lentement; on doit donc employer un excès, de 10 pour 100 environ, de matières premières : ainsi, pour introduire dans l'enveloppe d'un ballon 500 mètres cubes d'hydrogène, on distribuera dans les tonneaux 1500 kilogr. de ferraille le moins possible oxydée, 15 000 kilogr. d'eau et 2500 kilogr. d'acide sulfurique. Après l'opération, les solutions extraites des tonneaux, en contact avec un excès de fer, décantées et refroidies, donneront 7500 kilogr. de sulfate de fer cristallisé.

Il est facile de calculer la force ascensionnelle d'un ballon : en admettant qu'un mètre cube d'hydrogène impur pèse 100 grammes (au lieu de 89^{gr},6), tandis que l'air pèse 1300 grammes environ (1293) (à la température de 0° et sous la pression de 0^{m},76), on voit qu'un poids de 1200 grammes équilibrerait 1 mètre cube d'hydrogène dans l'air, sauf le poids de l'enveloppe. Le taffetas enduit d'huile de lin siccative pour les grands ballons, pesant 250 grammes le mètre carré, il suffira de multiplier le nombre

Digitized by Google

exprimant les surfaces en grammes ; on divisera par 1000 pour convertir en kilogrammes le chiffre obtenu (*). 60 mètres cubes d'hydrogène pesant $5^k,38$ et un égal volume d'air $77^k,59$, la différence $72^k,21$ représente le poids qui ferait équilibre à ce volume de gaz dans l'air. Si donc l'enveloppe, la nacelle, le lest et les agrès pèsent moins que 72 kilogr., le ballon pourra s'élever.

Le poids de l'enveloppe étant retranché du poids qui ferait équilibre au gaz, la différence indique la charge en cordages, agrès, nacelle, homme et lest, qui tiendrait le ballon en équilibre, et qu'on diminuera de 3 kilogr., pour avoir une force ascensionnelle imprimant une vitesse modérée et suffisante.

On doit d'ailleurs vérifier cette force à l'aide d'une balance romaine. Afin de pouvoir redescendre à terre avec régularité, il faut munir l'aéronaute de moyens, sûrs et faciles, d'ouvrir des soupapes qui laissent échapper du gaz à volonté ; on doit, en outre, mettre à sa disposition assez de lest pour qu'il puisse le jeter en descendant, évitant ainsi l'accélération de vitesse due à la chute.

Quelques autres précautions sont indispensables : le ballon ne doit pas être entièrement rempli, car une dilatation accidentelle du gaz par les rayons du soleil pourrait faire rompre l'enveloppe et précipiter tout l'appareil sur le sol.

A l'aide de toutes les précautions qu'ils savaient si bien calculer, Charles, Gay-Lussac et Biot ont effectué sans accident des ascensions durant lesquelles ils ont pu se livrer à d'importantes observations scientifiques ; la plus célèbre de toutes porta Gay-Lussac à une hauteur de 7000 mètres et fournit à la science des résultats précieux. Plus récemment, MM. Bixio et Barral ont fait une ascension à une hauteur presque aussi grande et constaté de nouveaux faits importants pour la météorologie.

Ballons en baudruche. — On prépare sous les diverses formes de sphéroïdes, de cylindres, d'ellipsoïdes, de poissons, d'éléphants, etc., des petits ballons en baudruche, qui est la pellicule d'intestins amincis à l'aide de faibles solutions alcalines (de potasse).

Ces enveloppes, très-légères, laissent aux petits aérostats une

---

(*) De très-simples formules facilitent le calcul : appelant D le diamètre, π le rapport du diamètre à la circonférence, 3,1415926, la surface de la sphère se mesurera par πD^2, son volume par $\frac{\pi D^3}{6}$.

Digitized by Google

force ascensionnelle que les autres enveloppes ne pourraient permettre : l'enveloppe d'un de ces ballons sphériques d'un mètre cube pèse environ 85 grammes, ce qui donne moins de 185 grammes pour le ballon rempli d'hydrogène. Ce ballon pourrait donc enlever un poids à peu près égal à 1300 grammes moins 185 ou 1115 grammes. Ces aérostats sont employés pour des expériences et surtout comme objets d'amusement; dans ce but encore on peut, à l'aide d'un petit tube évasé communiquant avec une vessie à robinet, insuffler du gaz hydrogène dans l'eau de savon, formant ainsi des bulles qui s'élèvent dans l'air et qui s'allument au contact d'un corps enflammé.

Une invention récente, complétée par plusieurs procédés ingénieux, a permis de fabriquer économiquement un très-grand nombre de petits aérostats dont nous indiquerons la préparation en traitant du caoutchouc.

Digitized by Google

EAU.

1. COMPOSITION. — 2. ÉTAT NATUREL. — 3. PROPRIÉTÉS. — 4. ÉPURATION DES EAUX. 5. DISTILLATION DE L'EAU DE MER. — 6. APPLICATIONS.

1. Composition.

On croyait autrefois que l'eau était un corps simple, l'un des quatre éléments constitutifs de tous les corps. Macquer, en 1776, et Priestley, en 1781, reconnurent que l'hydrogène en brûlant dans l'air ou dans l'oxygène forme de l'eau, mais ils n'en tirèrent pas la conclusion que l'eau fût composée d'hydrogène et d'oxygène. Cavendish le premier tira cette conséquence des mêmes faits ; Monge y était conduit presque en même temps. Les résultats numériques obtenus par Lavoisier en France et Watt en Angleterre firent réellement connaître la composition de l'eau ; enfin les recherches exactes de Gay-Lussac mirent hors de doute que c'est dans le rapport de 2 à 1 en volumes que l'hydrogène s'unit à l'oxygène, durant la combustion par laquelle l'eau s'engendre. Nous avons déjà dit que les quantités pondérales sont représentées par 12,5 d'hydrogène et 100 d'oxygène : l'équivalent de l'eau est donc 112,5 (ou de $1 + 8 = 9$, si l'on prenait pour unité l'hydrogène).

2. État naturel.

L'eau, sous les trois états qu'elle affecte dans les différentes conditions atmosphériques, solide, à la température de 0° et au-dessous, liquide, à 0° (*) et au-dessus, douée à 100° d'une tension égale à la pression de 76 centimètres de mercure, l'eau est universellement répandue dans la nature.

A toutes les températures de notre atmosphère, on rencontre la vapeur d'eau dans l'air, jamais jusqu'à saturation complète et d'ailleurs en proportion d'autant moindre que la température est plus basse ; il faut bien qu'il en soit ainsi, car aucun des êtres

(*) C'est la température de la glace qui fond et de la glace qui se forme dans l'eau agitée.

Digitized by Google

connus ne pourrait vivre dans un milieu totalement privé d'eau; tous les corps vivants, animaux ou végétaux, renferment eux-mêmes une quantité d'eau indispensable à la flexibilité, aux fonctions de leurs organes, comme à l'assimilation de leurs aliments.

L'eau contenue dans les organismes souples des animaux forme généralement plus des $\frac{3}{4}$ de leur poids; les jeunes organes des plantes en renferment souvent 80 à 90 centièmes; nous avons trouvé jusqu'à 95 d'eau sur 100 du poids d'une très-jeune tige de cactus; les volumineux troncs des grands arbres (chênes, hêtres, ormes, charmes, peupliers, etc.) en renferment, au moment de l'abatage, de 45 à 55 pour 100.

Tantôt retenue par la porosité des sols, l'eau fournit aux radicelles des plantes les matériaux solubles de la séve ascendante; tantôt en excès, elle s'infiltre dans les terres, dissout diverses substances minérales et organiques, alimente les sources des rivières et des fleuves, déverse dans la mer tous les matériaux qu'elle charrie, en suspension ou en dissolution. Vaporisée par la chaleur terrestre et solaire, elle va se condenser dans les régions élevées et froides de l'atmosphère pour retomber en brouillards, en pluie, en grêle ou en neige, entraînant les corps légers en suspension dans l'air qu'elle épure : elle revient ainsi humecter de nouveau les feuilles des plantes, la surface de la terre, les racines, et reproduire la série des mêmes phénomènes. Ainsi la chaleur répand en vapeurs et l'abaissement de température ramène sans cesse sur le sol et met à notre disposition l'eau aérée, agent indispensable à l'existence de tous les êtres des deux règnes. L'eau est appliquée chaque jour aux nombreux usages agricoles, économiques et manufacturiers; nous en indiquerons plus loin de remarquables exemples.

3. Propriétés.

A l'état de pureté, l'eau est incolore en petites masses; sous une épaisseur considérable, elle offre une nuance verdâtre. Dépourvue d'odeur et de saveur, elle peut faire éprouver à nos organes une énergique sensation de chaleur ou de froid : c'est qu'en effet, par sa puissante capacité pour le calorique, elle l'enlève rapidement lorsqu'elle est *froide* et en mouvement, de même qu'elle fournit tout aussi vite, lorsqu'elle est très-chaude, une grande quantité de chaleur.

Digitized by Google

Formation de la glace et de la vapeur d'eau. — Au moment où par le *froid*, l'eau commence à cristalliser, si l'on mélange les petits glaçons dans toute la masse, le liquide ne se refroidit pas davantage, tant que toute l'eau n'est pas solidifiée; de même, si l'on met sur le feu un mélange d'eau et de glace, ce mélange ne peut s'échauffer tant qu'il reste en quantité notable des glaçons à fondre : c'est que toute la chaleur fournie au vase contenant le mélange est employée à faire fondre la glace. Réciproquement, lorsque l'on enlève (par le contact ou la proximité de corps très-froids) de la chaleur à l'eau en voie de cristallisation, chaque particule cristalline qui se forme rend ou laisse dégager la quantité de chaleur qu'elle avait absorbée en changeant d'état, c'est-à-dire en prenant la forme solide.

Cette température fixe de l'eau, dans laquelle on agite la glace pendant qu'elle se forme ou qu'elle fond, correspond au 0° du thermomètre centésimal, de même que le centième degré est le point où arrive le mercure, après avoir augmenté de volume par suite de l'élévation de la température, lorsque l'eau entre en ébullition, sous une pression atmosphérique égale à une colonne verticale de 76 centimètres de mercure. L'eau bout à une température d'autant moins élevée que la pression est moins forte : ainsi, en opérant le vide sous une cloche, on parvient à faire bouillir l'eau pure à 0° (*).

Lorsque l'eau reste parfaitement tranquille dans un vase où on la fait refroidir lentement jusqu'à 0°, sa température peut s'abaisser jusqu'à 11 et même 12 degrés au-dessous de ce terme sans se congeler; mais alors une secousse ou une forte vibration, ou bien le contact d'un corps étranger solide, suffisent pour déterminer la formation très-rapide de la glace et la solidification de toute la masse liquide.

(*) La hauteur de l'atmosphère et par conséquent la pression de l'air diminuant à mesure que l'on gravit une pente ou une montagne, on comprend que l'ébullition de l'eau ait lieu au-dessous de 100° et à des températures graduellement moins élevées; qu'ainsi en observant la température à laquelle l'eau peut bouillir en vase ouvert on puisse en déduire la hauteur à laquelle on se trouve.

La vapeur d'eau est plus légère que l'air atmosphérique : formée à 100° sous la pression de 0,76, sa densité ne devient fixe qu'à la température de 130° et au-dessus. Elle est égale à 0,624 (l'air pesant 1000, supposé sous la même pression 0,76 et à la même température 0°); ainsi 1 mètre cube d'air pèse 1293 grammes, tandis qu'un mètre cube de vapeur d'eau pèse 806,83 grammes et 1 mètre cube de vapeur d'alcool pèse 2054,57 grammes (ramenés par le calcul à la pression de 0,76 et à température 0°).

Digitized by Google

La cristallisation de l'eau paraît ordinairement confuse, parce que les formes qu'elle affecte disparaissent dans la congélation en masse; cependant on la distingue souvent lorsqu'on laisse dégeler lentement les premiers glaçons que les rivières charrient : on voit alors la masse de ces glaçons se désagréger en prismes à six faces, perpendiculaires à la superficie de l'eau : c'est que, suivant l'explication donnée par M. Duhamel, les glaces charriées se forment d'abord au fond des rivières, où des corps étrangers solides déterminent la solidification des particules cristallines; lorsque les prismes, successivement formés, ont acquis un certain volume, ils montent verticalement, en entraînant par un de leurs bouts quelques grains de sable formant lest; ils se rencontrent et se soudent dans cette position verticale en arrivant à la superficie.

On peut reconnaître dans la neige, à l'aide d'une loupe, une foule de cristaux prismatiques réguliers à 6 faces, diversement groupés en étoiles à 6 rayons formant des angles de 60 et de 120°; à chaque rayon se rattachent d'autres prismes disposés en barbe de plumes. Les cristaux de la glace appartiennent, par leurs formes, au système rhomboédrique; le givre présente parfois des paillettes hexaédriques régulières.

La glace est plus légère que l'eau dont elle provient et qu'elle surnage; donc les particules cristallines, en se formant et en s'agrégeant entre elles, augmentent de volume. La résultante de toutes ces petites forces de cristallisation peut produire d'énormes effets : les vases sphériques ou cylindriques, les tuyaux de conduite, les canons épais en bronze, dans lesquels on laisse l'eau se congeler, sont parfois brisés par cette force expansive; les réservoirs rectangulaires ou polyédriques à parois flexibles peuvent être déformés ou déchirés. On doit donc soigneusement éviter de laisser ces capacités remplies d'eau durant les fortes gelées.

On observe souvent dans la congélation des fruits et des tubercules une dislocation des tissus résultant du gonflement des sucs aqueux, qui change les formes polyédriques des cellules en sphéroïdes, détruisant ainsi les adhérences, amoindrissant les points de contact, amenant la perméabilité des membranes, l'exsudation des liquides, enfin les altérations profondes occasionnées par des fermentations successives.

Évaporation dans l'air. — L'eau fournit toujours une certaine quantité de vapeur à l'air, même lorsqu'elle est gelée : aussi voit-

Digitized by Google

on les linges étendus humides à l'air se couvrir de glace, puis sécher peu à peu durant les gelées qui se prolongent.

Les proportions d'eau vaporisées dans l'air sont d'autant plus grandes que les surfaces sont plus considérables et la température plus élevée.

Ainsi, l'air froid que l'on échauffe peut dissoudre une nouvelle quantité d'eau; réciproquement, l'air atmosphérique échauffé cède de l'eau aux corps froids : de là les couches d'humidité ou de glace dont se recouvrent, à l'intérieur des appartements habités, les vitres extérieurement exposées à l'air froid.

Certains composés, tels que les chlorures de calcium et de magnésium, la potasse caustique, l'acide sulfurique anhydre, enlèvent à l'air l'eau qu'il contient : les premiers, de solides qu'ils étaient, deviennent liquides ou tombent en deliquium : on dit que ces corps sont très-hygroscopiques ou même *déliquescents;* d'autres composés, tels que le sulfate et le carbonate de soude cristallisés contenant 10 équivalents d'eau, cèdent rapidement à l'air une partie de l'eau qui les constitue à l'état de cristaux; ils se désagrégent alors et tombent en poussière : ce sont des sels *efflorescents*.

Ces effets ont généralement lieu dans l'air atmosphérique ordinaire, car cet air n'est jamais absolument sec ni complétement saturé d'humidité, à moins qu'on ne le mette dans ces conditions et dans des espaces limités pour des expériences spéciales.

4. Épuration des eaux.

Les eaux naturelles, même les eaux potables des citernes, des sources et des rivières, renferment toujours des substances étrangères en dissolution. Ce sont ordinairement des gaz (oxygène, azote, acide carbonique), des sels (carbonates et sulfates de chaux et de magnésie, chlorures de potassium et de sodium et de magnésium), des traces de matières organiques, de silice, etc.

Afin de fixer les idées par des nombres, nous donnerons la composition des eaux naturelles employées à Paris (d'après les analyses de M. Péligot et la mienne pour l'eau du puits de Grenelle, et de MM. Boutron et Henry pour les autres) (*) :

(*) MM. Boutron et Boudet ont indiqué un procédé simple et rapide d'essai des eaux, basé sur le principe établi par Clarke : que la *dureté* d'une eau étant proportionnée aux quantités des sels terreux qu'elle renferme, le

Digitized by Google

volume de *teinture* de savon nécessaire pour rendre l'eau mousseuse donne la mesure de sa dureté ; on fait dissoudre à l'ébullition 100gr de savon de Marseille dans 1600gr d'alcool à 90°, on filtre et on ajoute 1000gr d'eau pure.

A l'aide d'un tube gradué, dont la capacité = 12cc, est divisée en 115°, on verse peu à peu ce liquide dans 40cc de l'eau à essayer : l'eau distillée exigerait seulement 1 degré pour produire par l'agitation une mousse de ½ centimètre, persistante pendant 10 minutes ; la quantité à verser pour produire le même effet sera d'autant plus grande qu'une eau renfermera plus de sels calcaires ou magnésiens, on pourra évaluer ceux-ci par une expérience comparative sur des solutions en proportions déterminées.

Voici quelques-uns des résultats ainsi obtenus en 1854, 1855 et 1856 :

Eau de pluie et de l'Allier	3°,5	Eau du Rhône	15
— de la Dordogne	4,5	— de Seine à Ivry	15 à 17
— de la Garonne	5	— id. à Chaillot	17 à 19
— de la Loire	5,5	— de l'Escaut à Valenciennes	24,5
— du puits de Grenelle, variable suivant les saisons de 9, 18 à 12 ou	15	— de Belleville, près Paris	128 à 155
— de la Dhuis arrivant à Paris	20,5	— de la Marche, près Paris	23
Sources de la Vanne (moyenne)	18,5	Sources de la Somme-Sonde	13,5

Ce procédé utile pour apprécier rapidement la qualité relative des eaux, ne mériterait, suivant la remarque de M. Chevreul, la qualification d'hydrotimétrie que s'il était constaté que la bonne qualité des eaux est précisément en raison inverse de la quantité de sels de chaux et de magnésie qu'elles contiennent. Nous ajouterons que dans diverses industries le carbonate de chaux est bien moins nuisible que le sulfate de la même base.

Digitized by Google

TABLEAU SYNOPTIQUE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX DE PARIS.

SUBSTANCES CONTENUES DANS UN LITRE de ces eaux.	EAU de la Seine au pont d'Ivry.	EAU de la Seine au pont N.-Dame.	EAU de la Seine au Gros-Caillou.	EAU de la Seine à Chaillot.	EAU de la Marne au pont de Charenton.	EAU d'Arcueil.	EAU de Belleville.	EAU des Prés-Saint-Gervais.	EAU du puits de Grenelle *.	EAU de la Bièvre.	EAU du canal de l'Ourcq.
Acide carbonique libre.....	lit. 0,013	lit. 0,014	lit. 0,014	lit. 0,013	lit. 0,013	lit. 0,070	Quantité indéterminée.	Quantité indéterminée.	Quantité indéterminée.	lit. 0,020	Quantité indéterminée.
Air atmosphérique **.....	0,003	0,003	0,004	0,003	Quantité indéterminée.	0,004				Quantité indéterminée.	
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
Carbonate de chaux.....	0,132	0,174	0,229	0,230	0,301	0,158	0,400	0,032	0,057936	0,303	0,138
Bicarbonate de magnésie.....	0,060	0,062	0,075	0,076	0,120	0,060		0,012	0,016330		0,075
— de potasse.....	»	»	»	»	»	»	»	»	0,020448	»	»
Sulfate de chaux.....	0,020	0,039	0,040	0,040	0,022	0,138	1,100	0,430	»	0,116	0,090
— de magnésie.....	0,010	0,017	0,027	0,030	0,018	0,072	0,520	0,100	0,016046	0,170	0,095
— de soude.....										»	»
— de potasse.....	»	»	»	»	»	»	»	»		»	»
— de strontiane.....	»	»	»	»	»	»	Traces.	Traces.	»	»	»
Chlorure de sodium.....	0,010	0,025	0,032	0,032	0,020	0,081	0,400	0,600	0,009088	0,181	0,113
— de potassium.....	»	»	»	»	»	»	»	»		»	»
Nitrate alcalin.....	Indices.	Indices.	Indices très-sensibles.	Indices très-sensibles.	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.	»	»	Traces.
Silice.....	0,008	0,614	0,023	0,024	0,030	0,018	100	0,002	0,009940	0,034	0,027
Matière organique.....	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.			Traces.	Traces.	Quantités notables.
Hyposulfite de soude.....									0,009088		
Carbon. de protoxyde de fer..									0.003124		
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
Totaux.....	0,240	0,331	0,426	0,432	0,511	0,527	2,520	1,194	0,1424	0,304	0,590

* La propriété alcaline, la nature et la somme des produits n'ont pas varié sensiblement depuis l'analyse que j'ai faite de cette eau, dès l'origine du forage, et qui présentait alors 0.145 de résidu fixe.

** Le mélange d'oxygène et d'azote qui se dissout dans l'eau est plus riche en oxygène que l'air atmosphérique : il contient en volume, au lieu de 0,209, 0,32 d'oxygène, d'après les expériences de Gay-Lussac et de Humboldt, ce qui est d'accord avec la loi de Dalton et Henry sur le coefficient de solubilité des gaz oxygène et azote à 0 comme

Digitized by Google

Dans les analyses des eaux naturelles, on a généralement négligé de tenir compte des influences de la température et du volume variable en différentes saisons, et de la profondeur en ce qui touche l'eau de la mer, et l'on a rarement dosé l'acide carbonique avec une exactitude complète.

M. Péligot a commencé une étude sur ces influences dans deux remarquables mémoires qui contiennent d'autres prescriptions très-utiles et dont nous extrayons les passages suivants :

« J'ai constaté que, pendant l'hiver, la proportion des matières salines contenues dans l'eau de la Seine varie, pour ainsi dire, journellement. Je citerai quelques-uns des nombres que j'ai obtenus en déterminant le poids du résidu salin laissé par l'évaporation d'un volume connu d'eau.

DATES.	TEMPÉRATURE.	1 LITRE D'EAU a donné
19 janvier....	Temps froid depuis plusieurs jours ; le thermomètre marque — 10 degrés ; la rivière charrie beaucoup. Eau prise au large, en amont, à la hauteur du pont de Bercy.....	gr. 0,301
19 janvier....	Eau prise en aval, après sa traversée dans Paris, à peu de distance du pont de la Concorde.....	0,276
23 janvier....	Dégel et fonte de neiges. Eau prise aux environs du Pont-Neuf.....	0,363
6 février ...	Grande crue. Eau prise au même endroit.....	0,200
20 février.....	Nouvelle gelée. Temps neigeux. Eau prise au même endroit.....	0,217
1er mars	Temps doux. Eau prise au même endroit.....	0,180
28 mars.. ...	Forte crue. Eau prise au même endroit.....	0,150
11 avril.....	Temps doux depuis longtemps. Eau prise en amont, au pont de Bercy.....	0,225
11 avril.....	Eau prise en aval, au pont de la Concorde.....	0,210

« Au poids de ces matières fixes il faudrait ajouter celui des matières organiques dont je n'ai pas tenu compte ; ces dernières étaient quelquefois en proportion notable et donnaient au résidu desséché une odeur fétide (*).

« On remarquera que l'eau prise en amont, c'est-à-dire au-dessus de Paris, a laissé un résidu salin un peu moins considérable que l'eau prise le même jour en aval. Ce résultat s'est présenté deux fois, le 19 janvier et le 11 avril. Vauquelin et

(*) Dans des recherches plus récentes, M. Péligot est parvenu à extraire de l'eau de Seine traversant Paris des traces d'urée cristallisable.

Digitized by Google

M. Bouchardat avaient obtenu à peu près les mêmes nombres pour l'eau de la Seine qui entre dans Paris et pour celle qui en sort.

« Mais les eaux courantes tiennent aussi en dissolution de l'acide carbonique. On a généralement négligé de déterminer exactement la quantité de ce gaz qui existe dans les eaux, et on s'est peu inquiété de connaître son origine. Cette quantité étant variable et l'air atmosphérique ne renfermant qu'une proportion de ce gaz très-petite et à peu près constante, on ne saurait admettre que tout l'acide carbonique contenu dans les eaux tire son origine de l'air, comme l'oxygène et l'azote auxquels il se trouve associé.

« Tout le monde connaît l'appareil qu'on emploie pour extraire l'air de l'eau. C'est un grand ballon en verre d'une capacité connue, qu'on remplit exactement de l'eau qu'on veut examiner, et auquel s'adapte un tube également plein de cette eau qu'on engage sous une éprouvette remplie de mercure. En chauffant le ballon jusqu'à ce que l'eau soit en pleine ébullition, on en dégage les gaz qui y sont dissous, et qui sont recueillis et mesurés dans cette éprouvette.

« Cet appareil classique, qu'il faut, je crois, attribuer à Priestley, donne des résultats assez satisfaisants lorsqu'il s'agit de déterminer les rapports dans lesquels se trouvent l'oxygène et l'azote qui sont dissous dans l'eau. Mais en ce qui concerne l'acide carbonique qui accompagne ce gaz, il est tout à fait défectueux. Tous ceux qui s'en servent remarquent, en effet, que l'eau qui passe dans l'éprouvette, soit par la dilatation que le liquide éprouve d'abord, soit par l'ébullition qui termine l'expérience, se trouve en quantité suffisante pour redissoudre en tout ou en partie l'acide carbonique qui s'est dégagé.

« Dans le but d'arriver à une détermination plus précise de ce gaz, j'ai cherché à modifier l'appareil ordinaire, tout en lui conservant le caractère de simplicité qui a fait jusqu'à présent son seul mérite. Je me sers d'une fiole à médecine jaugée, d'une capacité de 400 à 800 centimètres cubes seulement, que je remplis exactement, ainsi que le tube à dégagement, de l'eau que je veux analyser. Ce tube est adapté au ballon au moyen d'un bon bouchon, garni, pour plus de sûreté, d'une coiffe en caoutchouc.

« L'appareil étant complétement exempt d'air, on fait entrer à frottement, sur l'extrémité recourbée du tube de verre, un

Digitized by Google

bout de tuyau en caoutchouc destiné à pénétrer dans l'intérieur de l'éprouvette et à s'y maintenir à une certaine hauteur. Le diamètre de ce tuyau est, par conséquent, à peu près égal à celui du tube, et sa longueur permet d'absorber, à un moment donné, toute l'eau qui se dégagera dans l'éprouvette, en y laissant les gaz qu'on veut recueillir. Cette éprouvette est graduée et d'une capacité de 100 à 150 centimètres cubes. Comme on connaît d'avance approximativement le volume de gaz que l'ébullition de l'eau doit fournir, on règle la longueur du tube en caoutchouc d'après ce volume présumé; l'appareil offre d'ailleurs une certaine mobilité qui permet à cet appendice flexible de monter ou de descendre à volonté dans l'intérieur de l'éprouvette à mercure.

« Pour commencer l'opération, on chauffe le matras plein d'eau, le tube à gaz muni de son appendice en caoutchouc n'étant pas engagé dans la cuve à mercure; par la dilatation, une certaine quantité d'eau s'écoule; on la recueille dans un verre et on soustrait le volume qu'elle représente de celui du liquide total qu'on a mesuré. Peu de temps avant que l'eau commence à fournir le gaz qu'elle contient, on engage le tube à dégagement sous l'éprouvette remplie de mercure; celle-ci repose alors sur la tablette de la cuve, qui doit être de petite dimension, afin que le métal puisse s'échauffer assez rapidement. L'eau entrant en ébullition, et l'éprouvette étant presque remplie par le gaz et par l'eau qui se sont dégagés, on écarte momentanément la source de la chaleur. Le vide qui se fait dans le matras par la condensation de la vapeur amène promptement l'absorption de l'eau qui se trouve dans l'éprouvette, et qui rentre dans le matras; cette absorption étant faite, on chauffe de nouveau. Il se dégage une certaine quantité de gaz qui s'ajoute à celle que la cloche graduée renferme déjà. En cessant de chauffer, lorsque cette cloche est presque remplie de gaz et d'eau, on produit une seconde absorption. On répète cette opération trois ou quatre fois, jusqu'à ce que le volume des gaz reste stationnaire. Enfin, l'eau qui se trouve dans l'éprouvette étant elle-même très-chaude, on l'absorbe une dernière fois par le même moyen, aussi exactement que possible. Je n'ai pas besoin de faire remarquer que le vide qui se produit rend ces opérations très-rapides.

« En définitive, les gaz qui étaient primitivement en dissolution dans l'eau se trouvent dans l'éprouvette à mercure avec une très-petite quantité d'eau, dont le pouvoir absorbant se trouve

Digitized by Google

encore diminué par la présence de quelques gros fragments de sel marin pur et fondu qu'on a introduits dans l'éprouvette à la fin de l'opération. On mesure ces gaz dans la cloche, et on détermine la proportion d'acide carbonique en absorbant ce gaz au moyen de la potasse. On fait alors passer dans un tube gradué plus étroit l'azote et l'oxygène qui restent, et on en fait la séparation par les procédés ordinaires. L'emploi de l'acide pyrogallique rend cette analyse très-prompte et très-sûre.

« En employant cet appareil pour déterminer le volume et la proportion des gaz que l'eau de la Seine tient en dissolution, j'ai été surpris d'y trouver une quantité d'acide carbonique beaucoup plus considérable que celle qu'on suppose y exister.

« Ainsi l'eau recueillie le 19 a donné, par litre, 54^{cc},1 de gaz, composé de :

	cc
Acide carbonique	22,6
Azote	21,4
Oxygène	10,1

Ce mélange gazeux contenait, par conséquent, 41,7 pour 100 d'acide carbonique.

« Abstraction faite de cet acide, 100 d'air de cette eau renfermaient, comme à l'ordinaire :

Azote	68,0
Oxygène	32,0
	100,0

« J'ai déterminé la quantité d'acide carbonique, en ce qui concerne l'eau de la Seine, pendant les derniers mois de 1855. Voici les résultats :

« Cent parties du mélange gazeux contenaient en acide carbonique :

28 janv.	16 fév.	20 fév.	24 mars.	28 mars.	11 avril.	18 mai.
53,6	54,6	42,8	40	30	43,3	40

« Comme ces nombres représentent un minimum, je crois qu'on peut admettre que l'acide carbonique entre pour moitié environ dans le volume des gaz qui sont dissous dans l'eau de la Seine, et probablement dans l'eau de tous les fleuves et de toutes les rivières.

« Si ces observations sont exactes, si l'expérience démontre qu'en effet toutes les eaux courantes tiennent en dissolution une quantité d'acide carbonique beaucoup plus considérable que celle qu'on supposait y exister, les conséquences qu'on doit tirer de ce fait, au point de vue de la physique du globe, de la géologie,

Digitized by Google

de l'agriculture, méritent assurément de fixer toute notre attention. Cet acide carbonique, qui, sous forme de gaz, représente 2 et 3 pour 100 du volume de l'eau, a-t-il existé d'abord dans l'air atmosphérique, ou plutôt n'y existerait-il pas si l'eau n'intervenait pour l'absorber, pour le dissoudre ? S'il en est ainsi, il faut attribuer à l'eau un rôle nouveau : on doit lui concéder une part importante dans la dépuration de notre atmosphère, dans le maintien des proportions dans lesquelles se trouvent les éléments gazeux qui le constituent.

« Je ferai remarquer que cette eau chargée d'acide carbonique laisse sa trace dans les différentes parties du végétal ; c'est probablement à elle qu'il faut attribuer ces sels calcaires qui s'accumulent de préférence dans les feuilles, et surtout le carbonate de chaux dont M. Payen a récemment constaté la présence dans ces organes (de toute la grande famille des Urticées) (*).

« Mais si ce rôle que j'attribue à l'eau est réel, si ce corps a, en effet, la propriété de se charger, dans les conditions que j'ai indiquées, d'une forte proportion de cet acide gazeux qui, sans lui, se trouverait répandu dans l'atmosphère, l'acide carbonique doit se trouver dans l'eau des mers.

« Les considérations qui suivent semblent établir qu'il en est ainsi : M. Usiglio a soumis à un examen très-attentif l'eau de la Méditerranée au point de vue de la nature et de la proportion des matières salines qu'elle renferme. D'après lui, cette eau contient par litre 0,117 de carbonate de chaux, et 0,003 d'oxyde de fer qui se trouvait aussi sans doute à l'état de carbonate de protoxyde de fer. Ces quantités exigent, pour être tenues en dissolution, 28 à 30 centimètres cubes d'acide carbonique par litre d'eau, c'est-à-dire une quantité au moins égale à celle qui existe dans l'eau de la Seine.

« L'eau analysée par M. Usiglio avait été prise à la surface de la mer. On peut penser que la quantité des gaz dissous dans l'eau doit augmenter rapidement à mesure que l'eau se trouve à une plus grande profondeur. C'est ce qui résulte des analyses faites par M. Darondeau sur des échantillons d'eau de mer recueillis pendant le voyage de *la Bonite* avec l'appareil qu'on doit

(*) Le carbonate de chaux est en outre accumulé dans le tissu des noyaux de Celtis (*orientalis*, *occidentalis* et *Tournefortii*) où ce sel calcaire remplace les incrustations ligneuses contenues dans les tissus des noyaux d'un grand nombre d'autres fruits dits à noyaux (Mémoires de M. Payen sur les développements des végétaux).

Digitized by Google

à notre illustre doyen M. Biot. Je citerai une seule des analyses de M. Darondeau. L'eau recueillie le 19 mars 1837 dans le golfe du Bengale, à la surface de la mer, contenait, par litre, 19^{cc},8 de gaz, lequel renfermait 13,9 pour 100 d'acide carbonique; celle qui a été prise le même jour à une profondeur de deux cents brasses a fourni 30^{cc},4 de gaz, et ces gaz contenaient 58 pour 100 (ou 17^{cc},63) d'acide carbonique.

« J'ai cru pouvoir attribuer l'origine de l'acide carbonique des eaux de rivières à l'action dissolvante que l'eau pluviale exerce sur l'air confiné dans la terre végétale. Celle-ci, renfermant des matières organiques qui, par leur combustion lente, produisent de l'acide carbonique, se trouve enveloppée d'une atmosphère qui, d'après les expériences de MM. Boussingault et Lewy, contient jusqu'à 250 fois plus d'acide carbonique que l'air extérieur. Ainsi l'eau pluviale qui tombe sur un sol plus ou moins fertile s'y charge d'acide carbonique. Celui-ci, à son tour, exerce son action dissolvante sur les carbonates terreux que cette eau, devenue eau courante, rencontre dans les terrains qu'elle traverse.

« Mais l'eau pluviale elle-même ne renfermerait-elle pas déjà l'acide carbonique que l'on trouve dans les eaux dont elle est l'origine? Pour répondre à cette question, j'ai dû déterminer la quantité d'acide carbonique qui se trouve dans l'eau de la pluie.

« Le résultat de cette analyse est tel qu'on pouvait le prévoir. L'eau de la pluie donne par litre 23 centimètres cubes de gaz; 100 volumes de ce gaz ne contiennent que 2,4 d'acide carbonique; le reste est un mélange d'oxygène et d'azote dans les proportions habituelles, soit 32 d'oxygène et 68 d'azote pour 100 du mélange gazeux.

« Cette faible proportion d'acide carbonique est précisément celle qui doit exister dans l'eau pluviale, conformément à la loi de Dalton et Henri, en raison du coefficient de solubilité et des 4 dix-millièmes de ce gaz que contient l'air atmosphérique.

« Ainsi ce gaz se trouve en proportion bien plus considérable dans les eaux ordinaires que dans l'eau pluviale.

« Il était intéressant de rapprocher ce résultat de ceux que peut donner l'étude d'une eau d'une nature toute différente. Cette considération m'a conduit à soumettre à un examen attentif l'eau du puits foré de l'abattoir de Grenelle.

« Tout le monde se rappelle les circonstances qui ont précédé et suivi cette longue et coûteuse entreprise de forage. On sait

Digitized by Google

qu'au mois de février 1841, après sept années d'efforts continus, la sonde de M. Mulot, arrivée à la profondeur de 548 mètres, dans les sables verts, sous les argiles du gault, fit jaillir une masse d'eau qui n'est pas moindre de 800 à 1000 mètres cubes par vingt-quatre heures.

« La composition de cette eau, qui arrive, comme on sait, avec une température de 28 degrés, a été déterminée dès 1841 par M. Payen, et en 1848 par MM. Boutron et Henri. Ces analyses ont clairement établi que l'eau de ce puits artésien est de bonne qualité, qu'elle est même plus pure, moins chargée de matières salines qu'aucune des eaux qui alimentent la ville de Paris.

« Il n'était pas hors de propos de rechercher si l'eau de ce puits qui fonctionne depuis quinze ans offre la même composition qu'en 1841 ou en 1848; j'ajouterai que le nouveau forage entrepris à Passy par la ville de Paris donne en ce moment un intérêt particulier à l'étude des eaux provenant de profondeurs considérables.

« Je m'occuperai d'abord de l'examen des gaz que l'eau du puits de Grenelle tient en dissolution.

« Il fallait puiser l'eau à sa source même, c'est-à-dire introduire des flacons vides dans le tube central qui l'amène au jour.

« Je reçus le gaz dans une éprouvette graduée contenant déjà une dissolution de potasse. Ce gaz, dont le volume est égal à 24 centimètres cubes à 10 degrés pour 1 litre d'eau, est de l'*azote pur*. L'acide pyrogallique, le phosphore n'y décèlent point la moindre trace d'oxygène.

« Ce curieux résultat établit une différence bien marquée entre l'eau du puits de Grenelle et les eaux douces ordinaires, qui toutes ayant eu le contact de l'air, renferment en dissolution une quantité considérable d'oxygène. Sous le rapport de la nature des gaz qu'elle contient, cette eau ressemble plus à une eau minérale qu'à une eau douce.

« D'après mon analyse, le résidu salin qu'elle laisse par l'évaporation à siccité présente la composition suivante :

	P. 100 de résidu.	Pour 1 litre.
Carbonate de chaux	40,8	0,057,936
Carbonate de magnésie	11,5	0,016,33
Carbonate de potasse	14,4	0,020,448
Carbonate de protoxyde de fer	2,2	0,003,024
Sulfate de soude	11,3	0,016,046
Hyposulfite de soude	6,4	0,609,088
Chlorure de sodium	6,4	0,009,088
Silice	7,0	0,009,94
	100,0	0,142,000

Digitized by Google

« Un litre d'eau m'a donné 0 gr. 142 de résidu desséché.

« Les résultats qui précèdent s'accordent assez, en ce qui concerne les sels principaux, avec ceux qui ont été publiés il y a seize ans, par M. Payen, pour qu'on puisse considérer cette eau comme ayant aujourd'hui sensiblement la composition qu'elle avait en 1841. Comme M. Payen et comme MM. Boutron et Henri, j'ai constaté que le résidu laissé par cette eau offre une réaction alcaline très-prononcée, qu'il doit au carbonate de potasse.

« M. Payen a, le premier, appelé l'attention sur la présence de la silice dans cette eau; il l'a fait avec d'autant plus de raison, que la proportion de ce corps est plus considérable aujourd'hui que celle qu'il a indiquée. D'après des dosages répétés un grand nombre de fois, j'ai retiré invariablement 7 parties de silice de 100 de résidu (*).

« Quoiqu'il soit assez difficile de démontrer l'existence du fer dans l'eau qui a séjourné pendant quelques instants au contact de l'air, la nature ferrugineuse de cette eau ne peut pas être mise en doute; elle donne lieu, en effet, à une petite industrie créée par le gardien du puits qui, ayant un jour oublié dans le réservoir supérieur un verre qu'il retrouva le lendemain recouvert d'un dépôt ocreux, eut l'idée de colorer en jaune, par ce procédé, des vases en cristal ordinaire, qu'il vend aux nombreux visiteurs du puits. Ces vases, qui ne séjournent dans l'eau que quelques heures, prennent une teinte irisée assez belle, qu'ils doivent à un dépôt ferrugineux très-mince et très-adhérent. Un contact prolongé pendant huit à dix jours donne au dépôt ferrugineux une épaisseur suffisante pour ôter au verre toute sa transparence.

« J'ajouterai que le bassin qui reçoit l'eau sur la plate-forme se trouve tapissé d'une assez grande quantité d'oxyde de fer hydraté, sous forme gélatineuse, mélangé de silice, de conferves et de matières sableuses que l'eau entraîne quelquefois. J'ai constaté dans ce dépôt la présence du manganèse.

« En résumé, on peut conclure de l'ensemble de ces expériences que si l'eau du puits foré de Grenelle reste, au point de vue

---

(*) Par suite de ses remarques sur la constitution du tissu des végétaux et des feuilles en particulier, M. Payen supposait que la plupart des eaux naturelles, pour fournir à une application aussi étendue, devaient contenir de la silice; il fit la vérification de cette hypothèse en analysant l'eau du puits de Grenelle et depuis l'eau de la Seine (*Annales de la Chimie*, 2e série, t. I, p. 383, et *Étude sur les gisements du phosphore*, par M. Élie de Beaumont, Mémoires de la Société d'agriculture, 1856).

Digitized by Google

de son emploi dans les ménages et dans les usines, une eau de bonne qualité, à cause de la minime proportion des matières salines qu'elle renferme, elle présente néanmoins, au point de vue géologique, en raison de la nature même de ces matières et de celle des gaz qu'elle a dissous, quelques-uns des caractères d'une eau minérale.

« Conformément à l'opinion de M. Walferdin, on attribue l'origine de cette eau à l'eau pluviale qui, pénétrant dans les sables verts, dans les environs de Troyes, à une hauteur de 125 mètres au-dessus du niveau de la mer, ressort par le trou de sonde de l'abattoir de Grenelle.

« Puisque l'eau pluviale ne contient qu'une très-petite quantité d'acide carbonique, il est vraisemblable que l'eau du puits de Grenelle, en pénétrant dans le sol, en emprunte à l'atmosphère confinée qui environne la terre végétale. Il est possible aussi qu'elle traverse des couches de terrain imprégnées de ce gaz, sous l'influence duquel elle dissout du carbonate de chaux et du carbonate de magnésie. C'est probablement aussi à la présence de l'acide carbonique qu'il faut attribuer l'existence de la silice, que cet acide rend libre, en opérant la décomposition des débris feldspathiques que l'eau, qui en est chargée, rencontre sur son passage : de là, le carbonate de potasse qui donne à celle-ci une réaction alcaline. Quant à l'azote qui existe en dissolution dans cette eau, il proviendrait de l'air que l'eau pluviale renferme, air dont l'oxygène aurait été employé soit à oxyder les produits pyriteux, soit à détruire le sulfure alcalin qui, à un certain moment, a dû se trouver dans cette eau. »

Lorsque les substances salines sont en faibles proportions, comme dans des rivières, elles ne nuisent pas sensiblement à la plupart des usages économiques de l'eau ; elles jouent, au contraire, un rôle utile dans la nutrition des êtres et rendent l'eau plus agréable à boire.

Parmi les composés que leur proportion prédominante rend surtout nuisibles soit aux applications industrielles, soit à l'usage domestique, nous citerons le *sulfate de chaux* des eaux dites *séléniteuses*. Nous indiquerons, en traitant de ce sel, ses inconvénients et les moyens d'y remédier. Nous devons mentionner aussi le sel marin et le chlorure de magnésium, qui ne permettent pas d'employer l'eau de mer comme boisson, et rendent (le dernier surtout) tellement hygroscopiques les tissus lavés avec cette eau, que le linge de corps devient insalubre et désagréable à porter.

Digitized by Google

Filtration des eaux. Lorsqu'on laisse déposer ou filtrer sur du sable les eaux troubles, on en sépare les corps étrangers insolubles (sable, argile, etc.). La filtration sur des corps poreux, notamment au travers d'une couche de charbon en poudre, peut éliminer les matières gazeuses et organiques putrides; mais cette sorte d'épuration ne se prolonge guère : bientôt le pouvoir absorbant du charbon est épuisé, et dès lors il n'agit plus que comme matière filtrante; alors aussi il peut offrir l'inconvénient de laisser dissoudre (lorsque la température s'élève) dans l'eau qu'on veut épurer une partie des matières putrides qu'il avait enlevées à l'eau filtrée lorsque la température atmosphérique était plus basse. Il est donc fort utile, dans l'intérêt de la salubrité, de faire nettoyer les filtres des fontaines, surtout au moment où la température de l'air s'élève notablement.

On trouvera dans l'annuaire des eaux de la France publié par le Ministère de l'agriculture en 1851-1854 et rédigé par une commission spéciale (*), des notions nombreuses, étendues et détaillées sur les eaux potables (Ire partie, p. 3 à 315). Je faisais remarquer alors (p. 6) toute l'importance des matières organiques, plus ou moins azotées, dans les eaux naturelles et dont on n'avait pas assez tenu compte jusqu'alors dans les analyses, leurs influences, tantôt favorables pour les irrigations fécondantes des terres en culture, tantôt nuisibles lorsqu'il s'agit de faire usage des eaux comme boisson pour l'homme et les animaux.

Les eaux des rivières qui traversent les grandes villes pourraient, dans les saisons des basses eaux, devenir moins salubres et surtout moins agréables à boire, en raison de certaines matières organiques qu'y déversent les égouts. En étudiant, à ce point de vue, l'eau de la Seine au-dessous de Paris, M. Péligot, l'année dernière, parvenait à en extraire des cristaux d'urée, témoin irrécusable de la présence des urines (**).

(*) Ainsi composée : Héricart de Thurry, président, Orfila, Dr Patissier, Dubois (d'Amiens), et de MM. Becquerel, Bouchardat, Boutron, Chevallier, O. Henry, Milne-Edwards, Payen et Ch. Sainte-Claire-Deville. (MM. Gide et Baudry, éditeurs.)

(**) Les plus importants mémoires publiés sur les *eaux potables* viennent d'être réunis en un volume qui fait partie des Mémoires de la Société impériale et centrale d'agriculture de France, pour l'année 1865.

Voyez aussi le Mémoire de M. Boudet sur l'eau de la Seine (*Annales de la Chimie*, 1864, t. II), et de MM. Boutron et Boudet, sur l'hydrotimétrie, 4e édition, 1866.

Digitized by Google

Épuration des eaux par la distillation. — Pour toutes les applications aux préparations et recherches des laboratoires, les eaux naturelles, celles même qui proviennent directement des pluies, sorte de distillation en grand, doivent être épurées par la distillation : car si, d'un côté, les diverses sources alimentées par les eaux pluviales, réunies dans des réservoirs souterrains, se chargent d'acide carbonique, de sels calcaires, magnésiens alcalins et des substances organiques qu'elles peuvent dissoudre en filtrant dans les terres, d'une autre part la pluie, en traversant l'air, en coulant sur les surfaces qui peuvent la diriger vers les citernes, dissout des composés ammoniacaux ou nitreux, rencontre et entraîne divers corps étrangers capables de troubler les délicates réactions de la chimie.

Rien n'est plus simple que la distillation de l'eau : les appareils distillatoires (alambics et serpentins) sont connus de tout le monde. De toutes les opérations auxquelles ces appareils s'appliquent, la plus simple, en apparence, l'épuration complète de l'eau, est cependant une des plus difficiles. Voici quelles sont les précautions à prendre pour approcher le plus possible du but qu'on se propose d'atteindre en soumettant l'eau à la distillation :

1° Éviter que, par un chauffage trop brusque, l'ébullition devienne tumultueuse : car des gouttelettes de l'eau impure soumise à la distillation seraient projetées jusque dans le serpentin ;

2° Adapter au bas du chapiteau plusieurs diaphragmes pour arrêter les projections ;

3° Rejeter au moins le premier dixième du volume qui s'écoule du serpentin : car il contient de l'ammoniaque et parfois d'autres corps plus volatils que l'eau, entraînés surtout avec les premières vapeurs ;

4° Recueillir dans des flacons spéciaux et réserver comme les plus purs les trois dixièmes environ, qui s'écoulent ensuite ;

5° Si l'on remplit alors l'alambic, il faut recommencer à fractionner les produits de la même manière ;

6° Après avoir réitéré cinq ou six fois le remplissage, on doit vider la chaudière (cucurbite) et recommencer les mêmes opérations en la chargeant d'eau nouvelle. Faute de cette dernière précaution, on risquerait de trop concentrer les matières impures qui pourraient alors se décomposer. Le chlorure de magnésium, par exemple, donnerait lieu à des vapeurs d'acide chlorhydrique ;

Digitized by Google

les matières organiques (*) produiraient des corps pyrogénés, des composés ammoniacaux, etc., et tous ces produits de décompositions partielles, passant par le serpentin, iraient se mêler à l'eau distillée.

5. Distillation de l'eau de mer.

Les précautions que nous venons d'indiquer doivent être prises avec plus de soin encore, relativement à l'eau de mer que l'on veut rendre potable : car cette eau est bien plus chargée que les eaux usuelles de substances salines, organiques, etc., qui, outre les inconvénients que nous venons de signaler, donnent lieu à des incrustations plus abondantes et tenaces. Sous ces incrustations la température du métal s'élève parfois au rouge, opère les décompositions précitées, et compromet la résistance des chaudières. Nous indiquerons, en traitant du sulfate de chaux, les moyens d'éviter ou d'amoindrir les inconvénients des incrustations séléniteuses.

Si d'un côté l'on peut obtenir de l'eau douce en distillant l'eau de mer sur les navires durant les voyages, d'un autre côté on peut mettre à profit sur nos plages l'évaporation spontanée de cette eau pour obtenir la plus grande partie des sels de soude et de potasse utiles aux divers usages industriels, agricoles et économiques (*voy.* plus loin *soudes*, *potasses et sels extraits des eaux de la mer*).

Voici la composition moyenne de l'eau de mer :

Eau			96,470
Chlorure de sodium (sel marin)		2,700	3,530
Chlorure de potassium		0,020	
Chlorure de magnésium		0,360	
Sulfates	de chaux	0,140	
	de magnésie	0,240	
	de potasse	0,005	
Carbonates	de magnésie, de chaux	0,004	
Brômures, iodures, matières organiques		0,011	
Huile essentielle, acide carbonique		0,050	

Cette composition est un peu variable : moins abondante en composés magnésiens dans la Méditerranée que dans l'Océan,

(*) Indépendamment de ces précautions, si l'on tient à se débarrasser des substances organiques, on mettra avec 100 litres d'eau dans la chaudière de l'alambic 1 litre de solution chargée de manganate de potasse et 1/2 litre de solution concentrée de potasse. Si l'eau distillée contenait de l'ammoniaque, il faudrait la soumettre à une rectification en mettant dans la cucurbite 2 à 4 millièmes de bisulfate de potasse.

Digitized by Google

d'après M. Usiglio, elle est plus riche en composés salins à de grandes profondeurs, suivant M. Wollaston.

Le grand intérêt qui s'attache au traitement des résidus de l'eau de mer (eaux mères des salines) nous décide à donner ici les principaux résultats des travaux dont la composition de cette eau a été l'objet.

Analyse des eaux de la Méditerranée, par M. Usiglio.

Observations préliminaires. *Juin*.....	Au pied de la montagne Saint-Clair, à 4000^m du port de Cette, devant la fabrique de produits chimiques de Villeroy. Au large, densité = 3°,5 Baumé. A 50^m du rivage, = 4° et 4°,5.

Les résultats des analyses, à diverses distances, même plus considérables, ont toujours été discordants. Ils n'ont été comparables que lorsqu'on a pris l'eau de mer loin de la côte et de l'influence de toute cause perturbatrice.

Les échantillons sur lesquels porte l'analyse ont été pris	l'un à 3000^m de la côte, 1^m de profondeur. l'autre à 5000^m de la côte, 1^m id.

A la température de 16° centésimaux, ils marquaient l'un et l'autre 3°,5 Baumé.

Densité 1,0258, à 21° du thermomètre centigrade (*).

(*) Depuis, MM. Usiglio et Donny ont analysé l'eau de la Méditerranée, dans la rade d'Hyères et le golfe de Fox, à 2000 mètres de la côte.

Voici les résultats de leur travail :

1 litre contient	Chlore.....	21,560
	Brôme.....	0,450
	Acide sulfurique.....	2,510
	Acide carbonique.....	0,052
	Magnésie.....	2,390
	Chaux.....	0,640
	Potasse.....	0,305
		27,907

La densité de l'eau était de 1,0225. Parmi les composés nombreux indiqués par ces analyses dans l'eau de la Méditerranée, ne figurent pas les substances organiques azotées, qui doivent cependant s'y rencontrer.

M. Fauré a constaté la présence de ces substances dans les eaux de l'Atlantique, qui baignent les côtes occidentales de la France.

Voici les résultats de l'analyse de l'eau de mer prise à Arcachon :

Chlorures.....	de sodium.....	27^g,965
	de magnésium.....	3 ,785
	de calcium.....	0 ,325
Sulfates.....	de magnésie.....	5 ,575
	de chaux.....	0 ,225
	de soude.....	0 ,485
Carbonate de magnésie.....		0 ,315
Matières organiques animalisées.....		0 ,052
	Poids total dans 1 litre.....	38^g,727

L'auteur n'ayant pu doser exactement l'iode ni le brôme, ne les a pas fait

Digitized by Google

	ÉLÉMENTS.	Poids obtenus pour 100 gramm. eau de mer.		Poids pour 1 litre eau.
Oxyde de fer			0g,0003	0g,003
Carbonate de chaux	Acide carbonique	0g,0050	0,0114	0,117
	Chaux	0,0064		
Sulfate de chaux	Acide sulfurique	0,0798	0,1357	1,392
	Chaux	0,0559		
Sulfate de magnésie	Acide sulfurique	0,1635	0,2477	2,541
	Magnésie	0,0842		
Chlorure de magnésium	Chlore	0,2374	0,3219	3,302
	Magnésium	0,0845		
Chlorure de potassium	Chlore	0,0240	0,0505	0,518
	Potassium	0,0265		
Brômure de sodium	Brôme	0,0432	0,0556	0,570
	Sodium	0,0124		
Chlorure de sodium	Chlore	1,7854	2,9424	30,182
	Sodium	1,1570		
			3,7655	38,625
Eau			96,2345	987,175
			100g	1025g,800

L'eau de la mer Morte présente une composition bien différente et variable suivant la profondeur.

Voici les résultats des analyses récentes de M. Terreil offrant l'un le maximum des sels dans l'eau prise à la surface, l'autre le maximum à 300 mètres de profondeur :

1000 D'EAU PRISE	près du Ras Dale.	à 5 milles Est du Wady Mrabba.
Chlore	17,628	174,985
Brôme	0,167	7,093
Acide sulfurique	0,202	0,523
Acide carbonique et sulfhydrique	Traces.	Traces.
Magnésium	4,197	41,428
Calcium	2,150	17,269
Sodium	0,885	14,300
Potassium	0,474	4,386
Ammoniaque, alumine, fer, matière organique	Traces.	Traces.
Silice	0,006	Traces.
	25,709	259,984
Résidu salin obtenu directement	27,078	278,135
Eau	972,922	721,865

On voit qu'à la profondeur de 300 mètres les proportions de la plupart des substances dissoutes sont décuples de celles que con-

figurer. Dans aucune des analyses des eaux de l'Océan et de la Méditerranée on n'a signalé la présence de la silice, qui cependant devait s'y rencontrer.

Digitized by Google

tiennent l'eau de l'Océan et celle de la Méditerranée ; elles se sont trouvées moindres de 0,2 environ à la profondeur de 20 mètres.

Il n'est pas douteux, dit l'auteur, que dans l'avenir la mer Morte ne devienne une source de production abondante de brôme et de potasse.

Distillation de l'eau de mer. — La distillation de l'eau de mer, en vue de la rendre potable, fixa l'attention d'un physicien anglais, Hauton, en 1670 (*Trans. phil.*); en 1717, Gauthier, médecin de Nantes, décrivit un appareil distillatoire qu'on ne put employer à bord des navires, en raison des mouvements de roulis et de tangage projetant l'eau de la cucurbite dans le serpentin. Poissonier imagina, en 1772, un alambic qui évitait ces inconvénients; le problème a été résolu par Clément-Desormes et de Freycinet; mais, bien qu'en se servant de leurs appareils il ne fallût embarquer que 1000 kilogr. de houille pour obtenir 6000 litres d'eau distillée, la solution n'était pas encore pratique; elle l'est devenue depuis que MM. Peyre et Rocher ont construit un appareil dans lequel non-seulement la combustion de la houille produit autant d'effet, mais où la chaleur cédée par la condensation de la vapeur s'applique à la coction des aliments : en sorte qu'il suffit du combustible nécessaire à la cuisine de l'équipage pour produire l'eau douce durant les voyages de long cours ; on économise ainsi la place, toujours précieuse dans les navires, qu'occupent ordinairement les caisses en tôle dans lesquelles on embarque l'eau potable (*).

Les premières et les dernières parties du produit distillé de l'eau de mer doivent être recueillies à part ; elles servent directement aux savonnages et lavages divers, utiles à l'équipage. Le

---

(*) Le jury central pour l'exposition des produits de l'agriculture et de l'industrie de 1849 a constaté les perfectionnements introduits dans cet appareil par M. Rocher, et les grands résultats de son usage dans la marine marchande et militaire : l'abondance et la pureté de l'eau fournie aux marins de nos équipages a considérablement diminué les affections spéciales auxquelles sont exposés les gens de mer. M. Rocher a obtenu la médaille d'or ; l'Académie des sciences lui décerna un prix de 2500 francs sur la fondation Montyon. Il obtint en 1851 une récompense du premier ordre dans le grand concours des nations à l'Exposition universelle de Londres. Il importe d'éviter dans les parties des appareils sur lesquelles s'écoule l'eau de la vapeur condensée l'emploi du cuivre non étamé, et plus encore des tuyaux en plomb. M. Chevreul a démontré que le cuivre et le plomb sous forme d'oxyde ou de sels peuvent se rencontrer dans ces eaux distillées et occasionner des accidents d'intoxication. Il a conseillé, pour découvrir la présence de ces composés délétères, d'avoir recours à l'*hydrogène* sulfuré, qui les précipite en noir et qu'on se procure

Digitized by Google

produit intermédiaire plus pur est réservé pour la boisson. On le rend plus propre à cet usage en l'aérant par le battage à l'aide d'un moulinet tournant dans un cylindre où l'air se renouvelle : l'eau peut alors absorber de l'oxygène, de l'azote et de l'acide carbonique dans la proportion que présentent les eaux de rivière (*voy.* p. 51). On améliorerait sans doute encore la saveur et la qualité de ces eaux distillées potables en y ajoutant, après l'aérage, pour 1000 litres, 1 litre d'eau chargée de carbonate de chaux, rendu soluble par un excès d'acide carbonique (*voy.* plus loin la *préparation des eaux gazeuses*).

C'est sur le produit épuré, autant que possible, de la distillation des eaux de rivière que l'on a constaté la plupart des propriétés de l'eau pure exposées ci-dessus, et celles qui nous restent à décrire.

Solubilité des corps solides et liquides. — Un très-grand nombre de substances liquides ou solides peuvent se dissoudre dans l'eau et lui communiquer des qualités spéciales (couleur, densité, saveur, odeur, réaction acide, alcaline, température d'ébullition plus élevée ou plus basse, congélation plus rapide ou plus lente, etc.).

La solubilité de la plupart des corps augmente avec la température du liquide; de là vient que beaucoup de sels cristallisent par le refroidissement de leur solution aqueuse.

Toutefois, plusieurs substances sont moins solubles dans l'eau à 100° qu'à d'autres températures inférieures : tels sont l'hydrate, le tartrate et le sucrate de chaux, plus solubles à froid que dans l'eau bouillante; les sulfates de chaux et de soude, plus solubles à 33° qu'à 100°, et même qu'à toute autre température. L'eau déjà saturée d'un corps liquide ou solide n'en peut

---

aisément à l'aide de copeaux de chêne enfermés dans plusieurs flacons remplis d'eau de mer : une fermentation putride donnant lieu à la formation de l'acide sulfhydrique et à sa dissolution dans l'eau, qui dès lors sert de réactif.

Les eaux potables naturelles peuvent elles-mêmes devenir délétères en certaines circonstances. (*Voy.* à la fin de l'article CRUSE.)

Les liquides alimentaires tels que le vin, la bière, le cidre, doués d'une légère réaction acide, séjournant dans des vases dits en *étain*, mais qui contiennent de 0,15 à 0,45 de plomb, peuvent donner à ces boissons des propriétés vénéneuses. J'ai démontré dans un travail avec M. Poinsot, pour le conseil d'hygiène, que même l'alliage d'étain 90 et plomb 10 peut donner lieu à des accidents toxiques. Récemment M. Roussin, pharmacien en chef des hôpitaux militaires, a conclu de ses nombreuses expériences que les alliages d'étain et plomb destinés à contenir des liquides alimentaires ne doivent pas contenir au delà de 5 centièmes de ce dernier métal. (*Recueil des mémoires de médecine chirurgicale militaire*, août 1865.)

Digitized by Google

plus dissoudre dans les mêmes conditions; mais elle peut dissoudre tantôt plus, tantôt moins d'une ou de plusieurs autres substances. De là un moyen d'épuration, par les lavages méthodiques fréquemment usités dans les laboratoires et les fabriques, et des procédés de séparation des sels solubles (*voy.* plus loin le traitement des eaux mères des salines).

Solubilité des gaz. — Les gaz se dissolvent dans l'eau en quantités d'autant plus grandes que la pression qu'ils éprouvent et qui diminue leur volume est plus considérable, et que la température du liquide est plus basse.

Dans ces conditions, d'ailleurs, l'agitation hâte la dissolution, parce qu'elle multiplie les surfaces en contact.

Certains gaz dissous dans l'eau sont éliminés totalement ou en partie, par des corps liquides ou solides très-solubles (alcool, sel marin, etc.).

L'eau enfermée avec plusieurs gaz mélangés, dissout de chacun un volume égal à celui qu'elle pourrait dissoudre si chaque gaz était seul et qu'il exerçât la même pression à la même température.

6. Applications.

Outre les nombreux usages dans l'économie domestique des eaux douces ou potables et les applications manufacturières que l'on fait de l'eau pour transmettre la chaleur, soit par son contact, soit par la condensation de sa vapeur, pour épurer, dissoudre, faire cristalliser par refroidissement ou évaporation, une foule de substances, ce liquide s'emploie pour favoriser ou déterminer de très-nombreuses réactions chimiques et physiologiques, mises à profit dans les laboratoires et dans diverses industries manufacturières, agricoles et horticoles.

L'eau entre elle-même dans un grand nombre de combinaisons plus ou moins stables, jouant tantôt le rôle de base avec les acides très-énergiques, tantôt le rôle d'acide avec certains composés fortement basiques. On l'emploie pour la production naturelle ou artificielle de la glace qui sert à rafraîchir ou conserver les substances alimentaires. Enfin une partie des masses considérables d'eaux douces congelées tous les ans dans l'Amérique septentrionale forment la base de très-grandes exploitations et d'un commerce international avec les pays chauds et tempérés.

Digitized by Google

BIOXYDE D'HYDROGÈNE.

1. COMPOSITION ET PROPRIÉTÉS. — 2. PRÉPARATION. — 3. USAGES.

1. Composition et propriétés.

En 1818, Thénard découvrit un composé dans lequel l'oxygène entre en proportions doubles de celles que renferme l'eau : propriété remarquable à plus d'un titre, et qui met à notre disposition un liquide prêt à produire les réactions dues à l'oxygène pur, assez faiblement retenu pour se dégager sous certaines conditions, peu à peu, à l'état naissant. Le bioxyde d'hydrogène est donc représenté par la formule HO^2, son poids équivalent (l'oxygène étant pris comme unité) est égal à 212,5.

Ce composé, quand il est aussi concentré que possible, est liquide, incolore, sirupeux, pesant presque moitié plus que l'eau, c'est-à-dire 1,453, le poids de l'eau étant égal à 1,000. C'est un liquide très-peu stable : à la température de 15 à 20°, il se décompose et exhale de l'oxygène. Dès que l'on élève la température, la réaction s'effectue si rapidement, qu'elle donne lieu parfois à une explosion. Le bioxyde d'hydrogène devient moins instable lorsqu'il est dissous dans l'eau ordinaire; on peut cependant alors le décomposer en chauffant le mélange jusqu'à 45 ou 50°. C'est le moyen dont on fait usage pour constater la quantité d'oxygène en excès sur celle qui constitue l'eau simple. Afin d'opérer le dégagement complet, on porte la température jusqu'à l'ébullition.

Cet essai peut se faire dans un petit ballon auquel s'adapte un tube à quadruple courbure, et dont le bout recourbé s'engage sous une cloche ou éprouvette graduée pleine de mercure : le volume du gaz mesuré donne directement l'indication cherchée. Un moyen plus simple de faire cet essai consiste, après avoir rempli d'abord sur la cuve à mercure une cloche ou éprouvette graduée, à introduire avec une pipette courbe un volume de la solution qu'on mesure en voyant les divisions qu'elle occupe; on fait alors passer sous les bords de la cloche un peu de bioxyde de manganèse en poudre fine enveloppé dans du papier non collé : le petit paquet, en arrivant dans le liquide aqueux, se

Digitized by Google

mouille et laisse la poudre en contact avec le bioxyde qui se décompose sous son influence; bientôt le gaz, mis en liberté, occupe un volume qu'il est facile de constater en observant la graduation de la cloche : il suffit de comparer le volume du gaz au volume du liquide employé pour apprécier le degré de saturation de ce liquide.

Le moyen d'essai que nous venons de décrire repose sur une propriété générale du bioxyde d'hydrogène : ce liquide, en présence de certains corps très-divisés (le platine, l'or, l'argent, les peroxydes de plomb, de manganèse), se décompose, sans que les corps qui ont occasionné la réaction y aient pris part eux-mêmes autrement que par leur présence. C'est un effet de présence appelé par Berzélius *action catalytique*. Les oxydes d'or, d'argent, de platine, faciles à réduire, abandonnent leur oxygène en même temps qu'ils déterminent la décomposition du bioxyde d'hydrogène. Les composés salins ne provoquent pas la décomposition du bioxyde d'hydrogène.

Le dégagement d'oxygène, causé par la présence de l'argent ou du bioxyde de manganèse en poudre, s'arrête si l'on ajoute au liquide quelques gouttes d'acide sulfurique; mais il recommence dès que l'on sature l'acide. Le bioxyde d'hydrogène blanchit, par son contact, la teinture bleue du tournesol.

2. Préparation.

La préparation du bioxyde d'hydrogène est fondée sur ce fait, que certains peroxydes, mis en contact avec des acides étendus et à froid, laissent en liberté une partie de leur oxygène; celui-ci, retenu en combinaison par l'eau, ne prend pas la forme gazeuse. Les peroxydes de potassium, de strontium et de baryum offrent cette propriété. Le dernier fournit plus économiquement le bioxyde d'hydrogène pur, et voici comment on opère :

On réduit en poudre très-fine le peroxyde en le broyant dans un mortier à l'aide d'eau interposée, de manière à former une pâte fluide que l'on verse peu à peu dans de l'acide chlorhydrique préalablement étendu de 3 fois son volume d'eau et placé dans une capsule de porcelaine; puis on agite le mélange; il convient d'entourer le vase de glace, pour éviter une élévation de température qui ferait décomposer en partie le bioxyde d'hydrogène formé.

Le bioxyde de baryum se dissout sans dégager de gaz; la

Digitized by Google

réaction produit de l'eau, du chlorure de baryum et de l'oxygène qui reste combiné avec l'eau : c'est ce que représente l'équation suivante, dans laquelle nous omettons à dessein l'eau en excès :

$$HCl + BaO^2 = BaCl + HO^2.$$

Lorsque l'on a versé une quantité de la pâte fluide suffisante pour que l'acide soit presque saturé, on ajoute de l'acide sulfurique qui élimine le baryum en formant du sulfate de baryte insoluble, et régénérant l'acide chlorhydrique. Lorsque cette deuxième saturation est achevée sans qu'il y ait un excès d'acide sulfurique, on passe la liqueur sur une toile fine qui retient le sulfate de baryte, et l'on presse ce précipité pour extraire le liquide interposé. On peut charger la solution de deux fois plus de bioxyde d'hydrogène, en y versant de nouveau du bioxyde de baryum jusqu'à saturation de l'acide chlorhydrique, et en reprenant par l'acide sulfurique comme la première fois.

Après trois ou quatre séries de semblables opérations, la solution peut servir à certains usages; pour d'autres, il convient d'enlever l'acide chlorhydrique; c'est ce que l'on fait au moyen d'une solution de sulfate d'argent : le chlorure d'argent formé se précipite (on doit laisser un léger excès d'acide chlorhydrique afin de rendre le composé plus stable), il reste de l'acide sulfurique facile à séparer à l'aide d'une saturation exacte par la baryte dissoute. On filtre une dernière fois, et l'on peut employer la solution du bioxyde d'hydrogène ainsi obtenue. On pourrait la concentrer plus ou moins, l'amener même à l'état de concentration ultime, en la maintenant dans le vide, sous le récipient de la machine pneumatique, au-dessus de l'acide sulfurique concentré, qui absorbe et retient l'eau à mesure qu'elle se répand dans la cloche. Le maximum de concentration se reconnaît par les moyens précités : le liquide renferme alors 475 fois son volume de gaz oxygène, sous la pression de $0^m,76$ de mercure et à la température de $+14^\circ$.

Il est utile d'entourer de glace le vase qui contient le liquide acide pendant que l'on y fait dissoudre le bioxyde de baryum afin d'éviter que le mélange s'échauffe; on doit d'ailleurs ajouter de temps à autre quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour compenser les pertes qui ont lieu pendant les manipulations.

On peut, en certains cas, rendre la préparation plus économique en ajoutant dans le premier mélange (de bioxyde de

Digitized by Google

baryum et acide chlorhydrique étendu) de l'acide chlorhydrique pur (non étendu d'eau), puis saturer, à très-peu près, avec du bioxyde de baryum. Alors le chlorure de baryum se trouve dans le liquide en proportion suffisante pour se séparer par cristallisation à l'aide d'une basse température que procure un mélange de glace et de sel. Après avoir séparé les cristaux de chlorure de baryum par la décantation du liquide, on peut répéter dans celui-ci les additions d'acide chlorhydrique concentré et de bioxyde de baryum, de façon à obtenir un liquide très-chargé de bioxyde d'hydrogène qui ne contient toujours que la portion de chlorure de baryum non cristallisée par une très-basse température. On élimine cette quantité de chlorure de baryum par le sulfate d'argent, qui précipite à la fois les deux corps, engagés dans des composés insolubles nouveaux : sulfate de baryte et chlorure d'argent. Le précipité mixte ainsi formé étant séparé par filtration, on concentre le liquide à froid dans le *vide* sous le récipient de la machine pneumatique.

3. Usages.

Le bioxyde d'hydrogène a été employé avec succès, suivant le conseil de Thénard, pour blanchir les tableaux : il agit dans ce cas en transformant, par l'oxygène qu'il cède, le sulfure noir de plomb en sulfate blanc d'oxyde de plomb. On a pu blanchir de cette façon des tableaux peints à l'huile, en employant de l'eau qui contenait seulement 2 pour 100 de son volume de bioxyde d'hydrogène. On pourrait s'en servir pour opérer le blanchiment de diverses substances végétales, si son prix n'était trop élevé.

Depuis quelque temps on a introduit dans la pratique médicale l'usage du bioxyde d'hydrogène : on l'administre surtout en lotions à l'extérieur.

Digitized by Google

AZOTE (*).

1. PROPRIÉTÉS. — 2. EXTRACTION. — 3. APPLICATIONS.

1. Propriétés.

Le nom d'azote est dérivé de deux mots grecs (α privatif, et ζωή, vie); il indique que ce gaz est par lui-même impropre à la respiration ou à entretenir la vie; mais si l'azote est incapable de prendre part directement aux phénomènes ou plutôt aux réactions spéciales qui, dans la respiration, produisent de la chaleur, donnent lieu à certaines modifications des matériaux du sang et entretiennent la vie, il ne faut pas oublier que la présence de l'azote est utile dans l'air, dont il forme environ les 0,79 en volume : par son inertie, il modère l'action trop vive de l'oxygène sur nos organes et sur les divers organismes animaux et végétaux.

L'azote atmosphérique d'ailleurs, en s'unissant soit à l'oxygène, soit à l'hydrogène, sous l'influence des grands phénomènes électriques et de la porosité des corps humides, produit des composés (acide azotique, ammoniaque), qui concourent à la nutrition des plantes et ainsi fournissent indirectement des aliments aux animaux eux-mêmes.

Le gaz azote est surtout caractérisé par son inertie, qui le fait résister à la plupart des moyens propres à effectuer des combinaisons entre les autres gaz et divers corps (**). Il est incolore, inodore, sans saveur; sa densité, à 0° et sous la pression de $0^m,76$ de mercure, est égale à 0,9713, l'air pesant 1,000; les plus fortes pressions et les plus basses températures dont on ait tenté les effets n'ont pu le liquéfier. 100 litres d'eau, sous la pression ordinaire, dissolvent seulement 2 lit. 5 de gaz azote, ou 3 gr. 1.

(*) On l'appelle quelquefois *nitrogène*, nom qui est dérivé de la propriété d'*engendrer le nitre* que présente l'azote ou le *nitrogène* lorsqu'il est uni à 5 équivalents d'oxygène formant alors l'acide azotique. Celui-ci en effet se combine facilement à la potasse et forme un sel nommé azotate de potasse, salpêtre ou *nitre*.

(**) Cependant Wöhler et M. H. Sainte-Claire-Deville ont reconnu que l'azote se combine directement avec le silicium, le titane et le bore, à la température rouge. Despretz avait constaté que l'azote peut s'unir au fer.

Digitized by Google

Tout corps enflammé que l'on plonge dans du gaz azote s'y éteint à l'instant; de même tout animal y périt, et aucun végétal ne saurait y vivre longtemps.

2. Extraction.

Les combustions vives ou lentes dans l'air enfermé donnent un produit formé d'oxygène uni au combustible brûlé, et laissent en résidu l'azote gazeux plus ou moins impur. Si, par exemple, après avoir introduit un bâton de phosphore dans un tube plein d'air, on ferme ce tube en plongeant l'orifice dans l'eau, la combustion lente du phosphore, ou sa combinaison avec l'oxygène, donnera, au bout de 24 heures, un produit acide condensable, et l'azote restera gazéiforme dans le tube.

On peut obtenir rapidement un volume plus considérable d'azote par la combustion vive du phosphore. Voici comment on opère : un large bouchon ou disque de liége est placé dans une cuvette sur de l'eau pure, bien privée de gaz; on pose sur ce disque une petite capsule ou coupelle contenant un fragment de phosphore que l'on enflamme; puis on recouvre aussitôt le petit appareil surnageant, au moyen d'une cloche dont les bords entrent dans l'eau. L'air, ainsi confiné, perd presque tout son oxygène, qui active la combustion en se combinant avec le phosphore et formant de l'acide phosphorique; celui-ci se condense et se dissout dans l'eau. Le volume du mélange gazeux (oxygène 21 + azote 79) diminue dans la proportion de la quantité d'oxygène absorbé : par conséquent, le niveau du liquide s'élève dans la cloche, qui contient alors de l'azote presque pur.

Il est facile de préparer une quantité plus grande d'azote pur en faisant passer lentement dans un tube horizontal, rempli de tournure de cuivre métallique et chauffé au rouge, un courant d'air poussé par un gazomètre, qui dans les laboratoires est disposé comme l'indique la figure 2, p. 26 (*). Entre le gazomètre

(*) On se sert pour cette opération d'un tube en verre de Bohême peu fusible, ayant environ 1 mètre de longueur et 15 millimètres de diamètre. Ce tube est enveloppé d'une bande ou lanière mince de laiton, contournée en hélice, et maintenue par une ligature faite à chaque bout avec du gros fil de laiton. Un fourneau, long de 75 à 80 centimètres (semblable à celui qui est décrit à la fin de cet ouvrage, chapitre des *Engrais commerciaux*, pour l'analyse élémentaire des substances organiques azotées), ainsi que le fourneau chauffé par le gaz (*voy.* la description fin du 2e volume), permet de chauffer régulièrement au rouge le tube dans toute cette longueur.

Digitized by Google

et le tube, on interpose trois tubes recourbés en U : le premier contient de l'amiante au travers de laquelle l'air doit filtrer pour se dépouiller de tous les corps légers tenus en suspension; le deuxième est rempli de fragments de pierre ponce humectée avec une solution de potasse, afin de retenir l'acide carbonique; le troisième, plein de ponce imprégnée d'acide sulfurique concentré, est destiné à retenir la vapeur d'eau contenue dans l'air. Celui-ci arrive donc, débarrassé de corpuscules en suspension, d'acide carbonique et d'eau, sur le cuivre échauffé au rouge qui fixe l'oxygène en s'y combinant et formant du protoxyde, puis du bioxyde de cuivre; l'azote isolé se dégage à l'autre extrémité du tube horizontal, qui doit contenir un excès de cuivre métallique; un tube recourbé dirige ce gaz sous une cloche, ou un flacon rempli d'eau. On laisse perdre les premières portions de gaz qui contiennent l'air de la partie antérieure de l'appareil, et l'on recueille ensuite l'azote pur.

On prépare enfin du gaz azote pur en décomposant, par la température de l'ébullition, une solution concentrée d'azotite d'ammoniaque; l'oxygène de l'acide azoteux, s'unissant à l'hydrogène de l'ammoniaque, forme de l'eau qui se condense. On conçoit que l'azote de l'acide devienne libre en même temps que l'azote de la base : c'est ce que montre l'équation suivante :

$$AzH^3,HO,AzO^3 = 4HO + 2Az.$$

3. Applications.

On a essayé avec succès l'emploi de l'azote pour remplacer l'air dans les vases où l'on conserve des substances organiques, afin de soustraire celles-ci à l'action de l'oxygène, qui favoriserait les fermentations. L'air, ainsi privé d'oxygène, c'est-à-dire l'azote, peut servir à maintenir diverses substances à l'abri des altérations ordinaires. On rend parfois ce moyen économique, en mêlant à la substance que l'on veut conserver, un des agents capables de fixer l'oxygène et de tuer les ferments : tels sont les sulfites, l'acide sulfureux, le protoxyde de fer et diverses huiles essentielles. Dans les laboratoires, on fait également usage de l'azote pour constituer, dans des espaces clos, une sorte d'atmosphère équilibrant la pression ordinaire, mais exempte de l'oxygène, dont on veut, dans ces circonstances, éviter les réactions.

Digitized by Google

AIR ATMOSPHÉRIQUE.

1. COMPOSITION. — 2. ÉTAT NATUREL ET CAUSES D'INSALUBRITÉ. — 3. OZÔNE. 4. ANALYSE. — 5. APPLICATIONS.

1. Composition.

On croyait, presque jusqu'à la fin du dix-huitième siècle, que l'air était un élément. Lavoisier démontra le premier que l'air est un mélange de deux gaz, et indiqua approximativement leurs proportions.

L'air se compose principalement des deux gaz que nous avons précédemment examinés, et sensiblement dans le rapport de 79 d'azote et 21 d'oxygène en volume (*). Suivant MM. Dumas et Boussingault, le rapport est de 79,19 à 20,81 ; la proportion de l'oxygène dans le mélange gazéiforme, d'après des analyses subséquentes de MM. Regnault et Reiset, varie entre 20,88 et 21,00.

2. État naturel et causes d'insalubrité.

L'air atmosphérique contient, en outre, des quantités variables d'acide carbonique, pouvant atteindre 5 à 6 dix-millièmes, mais représentant en moyenne 0,0004 de son volume. Les quantités de vapeur d'eau mêlées avec l'air sont bien plus variables encore, sans jamais atteindre les limites qui se rapprochent, soit de la siccité absolue, soit d'une saturation complète de vapeur aqueuse.

Divers gaz ou vapeurs, engendrés par les altérations des matières organiques, et même une foule de corpuscules, se trouvent dans l'air libre en proportions si faibles, que l'analyse ne peut guère déterminer leur nature ou du moins leurs proportions.

Toutefois on y avait constaté depuis longtemps la présence de l'acide azotique et la formation de cet acide sous l'influence des grands phénomènes électriques, ou d'une série d'étincelles

(*) A l'aide de moyens et d'appareils très-remarquables pour l'époque où ils furent exécutés, Lavoisier en France et Scheele en Suède indiquaient plus de 0,27 d'oxygène, au lieu des 0,21 obtenus depuis par leurs procédés perfectionnés.

Digitized by Google

électriques traversant l'air d'un espace clos (*voy.* plus loin, p. 83).

Dans ces derniers temps on a fait de nombreux dosages de l'ammoniaque dont la présence et les proportions dans l'air ont une notable importance, ainsi que les composés oxygénés de l'azote, dans la nutrition des plantes, par l'intermédiaire des eaux pluviales amenant tous ces composés à la surface du sol. Les premières expériences relatives à la présence de l'ammoniaque dans l'air sont dues à Scheele. Th. de Saussure a confirmé ce fait ; Græger, Kemp, Frésenius ont dosé l'ammoniaque atmosphérique par différentes méthodes; MM. Boussingault, Barral, Bineau, etc., se sont occupés avec un grand soin de déterminer les doses plus ou moins variables de l'ammoniaque dans l'air, les eaux pluviales, les brouillards et la neige (*voy.* p. 83). M. Boussingault a constaté que les proportions d'ammoniaque sont beaucoup plus fortes au-dessus des villes qu'en rase campagne.

Th. de Saussure avait trouvé dans l'air une substance carbonée autre que l'acide carbonique ; M. Boussingault y a démontré la présence d'un corps hydrogéné et carboné (probablement l'hydrogène protocarboné, C^2H^4, ou gaz des marais).

L'air atmosphérique, tantôt en mouvement, tantôt presque complétement en repos, est le véhicule d'une foule de corpuscules dont il serait important que l'on pût déterminer la nature et les proportions : car parmi eux se trouvent les sporules de ces champignons microscopiques qui se développent partout où l'on expose à l'air les substances organiques dont la composition, l'état hygroscopique, etc., peuvent alimenter ces végétations et les ferments organisés. C'est à la même cause que l'on doit attribuer les nombreux champignons ou moisissures qui attaquent les végétaux malades ou morts, et même certaines épidémies végétales propageant les semences (spores ou sporules) microscopiques des champignons minimes, parasites vrais qui attaquent les plantes vivantes de toutes les dimensions (*). Ce

(*) Cette théorie de diverses maladies des plantes que j'ai eu l'occasion de développer ainsi que les corollaires ci-après, en l'appuyant d'un grand nombre d'observations et d'analyses, me permit d'expliquer la plupart des faits bien observés relatifs aux maladies spéciales de la pomme de terre et de la vigne, de 1845 jusqu'à ce jour.

La théorie des séminules transportés par l'air dans les directions changeantes des vents, qui propagent irrégulièrement certaines affections endémiques,

Digitized by Google

sont encore, sans doute, des émanations organiques qui occasionnent la *mal'aria* des Maremmes en Toscane, et ces affections fébriles qui étreignent les populations dans les localités où le sol, longtemps couvert d'eau, expose à l'air, en se desséchant, diverses substances organiques jusqu'alors submergées.

En observant ces maladies endémiques toujours développées dans les mêmes conditions, on est généralement disposé à croire que les germes propagateurs des grandes et désastreuses épidémies sont transportés par l'air autour des foyers où l'infection domine habituellement, et jusqu'à d'énormes distances en certaines occasions. On peut admettre que c'est surtout dans les contrées mêmes où règnent habituellement ces fléaux qu'on doit les combattre : on parviendrait sans doute à les détruire en assainissant les lieux qu'infectent les masses de débris organiques, végétaux et animaux abandonnés à toutes les altérations favorisées par le concours de l'humidité et de la chaleur.

Outre les émanations des matières organiques capables de vicier l'air atmosphérique libre et l'air confiné, celui-ci peut devenir insalubre, asphyxiant, vénéneux ou explosif par diverses causes locales, notamment par les produits des combustions complètes ou incomplètes, avec ou sans excès d'air, etc., par des mélanges de diverses matières qui servent à l'éclairage et au chauffage des habitations.

Avant d'indiquer la nature de ces substances plus ou moins dangereuses à respirer, et les moyens d'éviter leur mélange ou de diminuer leurs proportions dans l'air confiné, nous devrons décrire les combinaisons du carbone et du soufre avec l'oxygène et l'hydrogène, les conditions usuelles du chauffage et les procédés d'éclairage par les corps gras, et par les gaz pyrogénés de la houille (*).

3. Ozône.

M. Schœnbein ayant constaté dans l'air un instant en contact avec le phosphore humide ou récemment traversé par de nom-

---

longtemps repoussée, est assez généralement admise aujourd'hui. Les beaux travaux de M. Pasteur, dans ces derniers temps, en ont souvent donné d'élégantes et positives démonstrations.

(*) Lassaigne et M. Félix Leblanc ont fait de nombreuses expériences et analyses sur l'air confiné des salles de spectacles, amphithéâtres, hôpitaux ; on doit à M. Leblanc, parmi un grand nombre de faits bien constatés à cet égard, l'observation importante de la propriété très-délétère de l'oxyde de carbone, que peuvent répandre certains foyers dans les lieux habités.

Digitized by Google

breuses étincelles électriques (ce dernier phénomène avait été observé en 1785 par Van Marum, qui dès lors signalait l'odeur acquise par l'oxygène, ainsi que la propriété de se combiner à froid avec le mercure), ou encore dans l'oxygène dégagé de l'eau décomposée par la pile, une odeur spéciale, et des réactions oxydantes énergiques, en a conclu la production d'un corps nouveau qu'il nomma *ozône* (du grec ὄζω, je sens). Le même savant a reconnu que l'ozône, en contact avec l'eau et l'azote, peut produire de l'acide azotique et par conséquent des azotates; qu'il change les acides sulfureux et azoteux en acides sulfurique et azotique; qu'il agit sur les métaux oxydables au point de les faire passer au maximum d'oxydation; qu'il décompose les matières organiques ligneuses et les substances colorantes; qu'enfin il décompose l'iodure de potassium en rendant l'iode libre. Cette réaction lui a fourni le moyen de déceler des traces d'ozône dans l'air. En imprégnant un papier blanc lustré d'un empois fait avec 100 d'eau et 10 d'amidon pour 1 d'iodure, on comprend que l'ozône soit signalé par la coloration bleue. MM. Martignac et de la Rive ont conclu de leurs expériences que l'ozône n'est pas un corps simple, que ses effets résultent d'une active énergie imprimée à l'oxygène par l'électricité. On a conservé dans la science le nom d'oxygène ozôné depuis que MM. Becquerel et Frémy eurent établi, par des expériences nombreuses et variées, que l'air *ozôné* ne renferme pas un corps nouveau, mais bien une partie de son oxygène mis dans un état particulier d'électrisation qui lui donne des propriétés oxydantes bien plus énergiques, analogues à celles de l'oxygène à l'état naissant. M. Andrews a constaté que l'ozône a toujours la même odeur, quelle que soit son origine, qu'il ne constitue pas un corps composé, que c'est l'oxygène lui-même dans un état particulier ou allotropique. Suivant M. Soret, l'ozône serait absorbé par l'essence de térébenthine, et la densité de l'ozône serait représentée par une fois et demie celle de l'oxygène.

MM. Bineau, Béchamp, Pouriau, Cloëz et Houzeau, appliquant à des recherches nombreuses, soit le papier imprégné d'iodure de potassium et d'amidon, qui bleuit par l'iode mis en liberté dans l'air contenant de l'oxygène *ozôné*, soit le papier rougi de tournesol imprégné d'iodure de potassium et qui bleuit par une oxydation formant de la potasse (*), ont fait un grand nombre

(*) Par de nouveaux faits relatifs à l'iodure de potassium, j'ai montré que

Digitized by Google

d'observations comparatives sur l'air, en différentes localités et saisons.

Ils ont vu (M. Houzeau surtout) que l'air est actif ou ozôné dans les campagnes et dépourvu de ces propriétés dans les villes, et en ont déduit des conséquences qui intéressent les applications à la science, à l'industrie, à l'agriculture : la formation de l'acide azotique aux dépens de l'ammoniaque, ou même par la combinaison directe de l'azote atmosphérique avec l'oxygène ainsi électrisé, la formation des azotates par le concours de ces réactions en présence des bases, les influences salubres, ou contraires aux épidémies, de l'air dans les localités où il est habituellement pourvu d'oxygène ozôné.

Dans sa méthode ozônométrique, le réactif que M. Houzeau emploie pour constater la présence de l'oxygène ozôné, se prépare en plongeant la moitié d'une bande de papier à filtre préalablement teint en rouge vineux par le tournesol, dans une solution aqueuse à 0,01 d'iodure de potassium rendue très-légèrement acide par l'acide sulfurique.

L'air qui renferme de l'oxygène ozôné, oxydant une partie du potassium, met de l'iode en liberté en formant de la potasse, dont la réaction alcaline bleuit le papier ; réaction que ne produit pas l'oxygène dans son état ordinaire.

La moitié de la bande du papier teinte en rouge, mais non imprégnée d'iodure de potassium, sert de témoin pour prouver que le changement de la couleur rouge en bleu est dû à une formation de potasse ; car si l'ammoniaque dans l'air était cause de ce changement, la moitié non imprégnée d'iodure serait également bleuie. L'auteur a d'ailleurs rappelé que, sous plusieurs influences indépendantes de l'oxygène ozôné, les papiers iodurés, amidonnés se colorent en bleu indigo, et que cette coloration disparaît dans l'air humide. (*Voy.* la note page précédente.)

M. Houzeau produit aisément l'état ozôné ou naissant de l'oxygène en dégageant ce corps lentement du bioxyde de baryum par l'acide sulfurique concentré ; afin de rendre le dégagement graduel et modéré, on tient le vase plongé dans de l'eau froide. Le gaz ozôné ainsi obtenu agit non-seulement sur l'iodure de

---

ce composé est très-rarement pur, et très-souvent plus ou moins ioduré, dans les laboratoires et chez les fabricants de produits chimiques ; que, même à l'état de pureté, il devient instable en présence de l'air humide et de traces des acides faibles : ces indications ont pu parfois être infidèles. (*Voy.* les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* des 18 et 25 septembre 1865.)

Digitized by Google

potassium, mais encore il peut oxyder une lame d'argent chauffée, que l'on met en contact avec lui. En versant de l'ammoniaque dans de l'air dont une partie de l'oxygène est ozônée, il y a formation d'azotate d'ammoniaque.

4. Analyse de l'air.

Lorsqu'on veut procéder à cette analyse, dans la vue de déterminer les relations entre l'oxygène et l'azote, on doit éliminer préalablement la vapeur d'eau et l'acide carbonique. A cet effet, on fait passer lentement l'air, à l'aide d'un aspirateur, 1° dans deux tubes courbés en U remplis de menus fragments de pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique; 2° dans deux autres tubes courbés en U, contenant de la ponce imprégnée d'une solution de potasse, et dans un troisième renfermant de menus fragments de potasse. Si l'on agit ainsi sur 80 à 100 litres d'air, il sera facile de déterminer les quantités d'eau et d'acide carbonique : l'eau est indiquée par l'augmentation de poids des deux premiers tubes qui l'ont retenue; l'acide carbonique est connu par l'augmentation qu'éprouve le poids des trois derniers tubes (*).

Quant à la détermination des proportions d'oxygène et d'azote, les procédés varient. Il en est qui reposent sur la combinaison que l'on opère au moyen d'une étincelle électrique entre l'oxygène et un excès d'hydrogène introduit à dessein : tout l'oxygène engagé dans la combinaison forme de la vapeur d'eau, qui se condense et fait disparaître ainsi du mélange, pour 1 volume d'oxygène, 2 volumes d'hydrogène; le tiers de la diminution de volume représente donc le volume de l'oxygène.

Cette opération, très-simple, donnerait promptement des résultats exacts si l'on pouvait mesurer facilement, d'une manière précise et dans des conditions bien fixes de température, de pression et d'état hygroscopique, les gaz avant et après l'inflammation : c'est là le but que s'est proposé d'atteindre M. Regnault, en construisant un appareil spécial dans lequel les erreurs sont réduites à 3 ou 4 dix-millièmes.

Les résultats obtenus par MM. Dumas et Boussingault avaient été déduits de l'augmentation de poids qu'éprouve le cuivre mé-

(*) Dans cet essai les traces d'ammoniaque que peut contenir l'air seraient comprises dans l'augmentation de poids du tube contenant la ponce sulfurique.

Digitized by Google

tallique lorsqu'on fait passer graduellement l'air sur ce métal en copeaux menus (ou raclures) oxydé d'abord, puis réduit par l'hydrogène chauffé au rouge : tout l'oxygène est fixé par le cuivre ; celui-ci étant exactement pesé avec le tube qui le contient, on comprend que le poids dont il a augmenté représente précisément le poids de l'oxygène qui s'est séparé de l'air. Or, le poids de l'azote résidu, aspiré en ouvrant avec précaution le robinet d'un ballon dans lequel on a préalablement fait le vide et qu'on a taré, indique la quantité pondérale du second gaz, et la somme représente les proportions réunies des deux gaz que l'air renferme.

Nous avons indiqué (p. 76) les résultats obtenus par ces deux méthodes analytiques. Plusieurs autres procédés donnent des résultats moins exacts, notamment la combustion du phosphore dans une cloche graduée, l'oxydation du mercure dans un ballon communiquant avec une cloche sur le mercure, opération qui permit à Lavoisier de prouver, le premier, que l'air est un mélange de deux gaz doués de propriétés très-différentes, et d'indiquer approximativement leurs proportions.

5. Applications.

Les propriétés mécaniques, physiques et chimiques des gaz et vapeurs qui composent l'air, trouvent des applications nombreuses et variées dans les arts agricoles et manufacturiers : ainsi, l'air en mouvement offre l'un des agents mécaniques naturels les plus anciennement employés (*moulins à vent pour la mouture des blés*, *des graines oléagineuses*, *l'élévation de l'eau*, etc.) : le mouvement de l'air déterminé par des ventilateurs sert à éliminer les poussières, les corps légers qui salissent les grains, et à séparer les unes des autres les poudres de grosseurs et de densités différentes.

Les courants d'air naturels ou artificiellement excités s'appliquent en une foule de circonstances pour opérer la dessiccation de divers produits, l'assainissement des lieux habités et des ateliers où se dégagent des gaz ou vapeurs insalubres ou délétères. On met quelquefois à profit la présence de la vapeur d'eau dans l'air pour hydrater lentement les grains à moudre, la chaux à répandre sur le sol, les cendres et soudes à lessiver, etc.

La pression atmosphérique est employée pour faire pénétrer des solutions antiseptiques ou colorantes dans le tissu du bois.

Digitized by Google

En diminuant cette pression sur les liquides chauffés dans des appareils clos où l'on effectue le *vide*, l'évaporation de ces liquides s'opère à une plus basse température : on évite ainsi l'altération des matières organiques dissoutes (*sucre*, *glucose*, *principes colorants*, *tanin*, *gélatine*, etc.). L'insufflation de l'air dans les intestins épurés facilite la dessiccation de ces produits, dits *boyaux insufflés*, qu'on dégonfle ensuite et que l'on exporte en Espagne pour contenir et conserver les aliments à l'abri du contact de l'air atmosphérique. C'est en insufflant l'air dans des becs à gaz hydrogène ou hydrogène carboné que l'on produit les températures élevées nécessaires à la *soudure autogène*, à la fusion du bronze et du zinc au creuset (*voy.* plus loin la fabrication de l'acide sulfurique, et 2e vol., le chap. *Éclairage et chauffage au gaz*).

L'air est utilisé dans les opérations métallurgiques, tantôt pour oxyder les métaux, brûler ou *griller* les sulfures chauffés au rouge, tantôt pour réduire les oxydes à l'aide des gaz réducteurs (*oxyde de carbone*, *hydrogène carboné*), produits et transportés par l'air même passant au travers d'un excès de charbon de bois ou de houille.

L'air, par l'oxygène et les séminules qu'il contient, favorise les combustions et *fermentations*, la *germination* et les *développements des moisissures*, phénomènes tantôt utiles, tantôt nuisibles, et que l'on peut souvent exciter ou entraver à volonté en laissant libre ou en interceptant l'accès de l'air atmosphérique.

Il peut déterminer des oxydations plus rapides, la nitrification et certains effets hygiéniques, lorsqu'il se trouve habituellement contenir une partie de son oxygène à l'état ozoné (*voy.* ci-dessus, p. 78).

Dans des expériences comparatives faites à Lyon en deux localités, M. Bineau a trouvé les résultats suivants, qui donnent une idée des quantités d'eau, d'ammoniaque et d'acide azotique que l'atmosphère peut fournir annuellement au sol :

	LITRES D'EAU pour 1 mètre carré.	POUR 1 HECTARE	
		Ammoniaque.	Acide azotique.
		kil.	kil.
Observatoire de Lyon.....	65	44,4	7
Fort Lamotte.....	72	7,7	23

En 1848, M. Frésénius avait trouvé que l'air atmosphé-

Digitized by Google

rique, à Wiesbaden, renfermait 0,000000134 d'ammoniaque ou 134 grammes pour 1 million de kilogr. d'air.

En tous cas les composés de l'azote amenés tous les ans sur le sol par les brouillards, les pluies, la neige, etc., concourent à fournir aux plantes une partie de leur alimentation et par conséquent aux effets utiles de la *jachère*. (*Voy.* le chapitre suivant et celui des *Engrais*, 2e volume.)

Digitized by Google

AMMONIAQUE.

1. COMPOSITION, PROPRIÉTÉS, ÉTAT NATUREL. — 2. PRÉPARATION. 3. APPLICATIONS.

1. Composition, propriétés, état naturel.

Sous le nom d'*ammoniaque liquide*, on désigne la solution, plus ou moins chargée, du gaz ammoniac (azoture d'hydrogène) dans l'eau. Le gaz ammoniac pur est lui-même formé d'hydrogène et d'azote dans les proportions de 1 équivalent d'azote et 3 équivalents d'hydrogène : on le représente donc par la formule AzH^3, dont le poids équivalent est de 175 + 37,5, c'est-à-dire 212,5 ; 1 équivalent d'azote représentant 2 volumes, et 3 équivalents d'hydrogène 6 volumes, le gaz ammoniac contient 8 volumes des deux gaz condensés en 4 volumes.

Le gaz ammoniac est incolore ; son odeur est forte et piquante au point de provoquer les larmes ; il pèse 0,596, l'air pesant 1,000 sous le même volume ; un abaissement de température à — 40° le liquéfie sous la pression atmosphérique ordinaire ; une température élevée au rouge le décompose partiellement, surtout s'il rencontre des fils de fer, de cuivre ou de platine à cette température ; il éprouve une semblable décomposition par une série d'étincelles électriques. Le gaz ammoniac, injecté en filet dans l'oxygène, peut être allumé : il brûle en développant une lueur jaune ; à froid il s'unit au gaz acide chlorhydrique à volumes égaux, produisant un corps solide, le chlorhydrate d'ammoniaque : de là les *fumées* blanches qui se manifestent dans l'air à la rencontre des deux gaz, lorsqu'on débouche près l'un de l'autre deux flacons contenant de l'eau, saturée dans l'un d'acide chlorhydrique et dans l'autre d'ammoniaque. L'ammoniaque fait fondre la glace en se combinant à l'eau ; celle-ci peut, en effet, dissoudre à 0° environ 500 fois son volume de ce gaz. L'affinité entre l'ammoniac gazeux et l'eau est telle, que celle-ci, introduite, au travers du mercure, dans une cloche pleine de gaz ammoniac sec, l'absorbe aussitôt et fait monter le liquide vivement et avec choc jusqu'au sommet. La solution aqueuse, qui prend le nom d'ammoniaque ou d'*alcali volatil*, présente d'éner-

Digitized by Google

giques propriétés alcalines : elle ramène au bleu le tournesol rougi et sature les acides; elle est plus légère que l'eau; aussi faut-il faire plonger les tubes dans l'eau qu'on veut saturer de gaz ammoniac, et doit-on se servir, pour apprécier la densité de l'ammoniaque liquide, d'un aéromètre semblable à ceux qui sont en usage pour l'alcool. L'ammoniaque du commerce marque ordinairement 21° (aérom. Cartier). On pourrait aisément graduer l'aéromètre en le plongeant dans des solutions en proportions connues de gaz ammoniac dans l'eau, de sorte que les degrés indiqueraient des centièmes d'ammoniaque pure à une température donnée.

L'ammoniaque se forme dans l'air sous l'influence des détonations électriques qui, déterminant dans leur trajet l'union de l'oxygène avec l'azote, engendrent d'abord de l'acide azotique; le concours de celui-ci provoque la combinaison de l'azote atmosphérique avec l'hydrogène, ou sature l'ammoniaque libre ou carbonatée exhalée dans l'air par les fermentations des matières organiques azotées; de là, sans doute, l'azotate d'ammoniaque qu'entraînent sur le sol les pluies des temps orageux.

C'est un phénomène analogue qui, dans la réaction de l'acide azotique demi-concentré sur le zinc, met en présence, à l'état naissant, de l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau, et de l'azote provenant de la décomposition d'une partie de l'acide : aussi trouve-t-on de l'azotate d'ammoniaque dans le liquide.

On peut déterminer la formation d'une quantité beaucoup plus grande d'ammoniaque en versant d'abord sur le zinc de l'acide sulfurique étendu; dès que l'hydrogène se dégage, on verse goutte à goutte de l'acide azotique : bientôt l'hydrogène s'unissant à l'azote, cesse de se dégager, quoique l'oxydation et la dissolution du zinc continuent.

Toutes les fois que le fer s'oxyde dans l'air humide ou dans l'eau, l'air que le liquide renferme cède son oxygène au métal; celui-ci, formant avec l'oxyde un élément de pile, décompose un peu d'eau, dégage de l'hydrogène naissant qui s'unit à l'azote de l'air primitivement décomposé et forme de l'ammoniaque. La présence de l'acide carbonique dans l'air paraît aider cette action en formant du carbonate d'ammoniaque.

Dans une foule de circonstances où les fermentations spontanées décomposent et font putréfier les débris organiques provenant des animaux ou des végétaux, les matières azotées four-

Digitized by Google

nissent simultanément de l'ammoniaque et de l'acide carbonique, qui s'unissent et constituent du carbonate d'ammoniaque. Le même produit résulte encore de la décomposition des matières animales par la chaleur; le soufre que contiennent la plupart des matières neutres azotées (albumine, fibrine, caséine, laine, corne, etc.) donnant lieu, pendant les mêmes réactions, à la formation de l'acide sulfhydrique, HS, on trouve du sulfhydrate d'ammoniaque dans les produits de ces réactions; plusieurs produits des animaux sont exempts de soufre : la soie et la gélatine par exemple (*voy.* plus loin *Soufre* et le 2e volume).

2. Préparation.

On obtient en grand les sels ammoniacaux soit en décomposant au feu, en vases distillatoires, les matières animales, les os notamment; soit, comme en Égypte, en recueillant dans les conduits de la fumée les produits de la combustion incomplète des excréments de chameau; soit enfin en condensant les vapeurs de la houille, distillée pour fabriquer le *gaz d'éclairage* (*voy.* à la fin du 2e volume).

Les composés ou sels ammoniacaux (carbonate, chlorhydrate et sulfate d'ammoniaque) ainsi obtenus, dissous dans l'eau, chauffés avec de la chaux vive dans des chaudières closes en fer ou en fonte, dégagent de l'ammoniaque, que l'on épure en lui faisant traverser plusieurs vases (disposés comme dans les appareils distillatoires en usage pour extraire l'alcool des vins (*voy.* leur description, 2e volume); l'eau et plusieurs matières étrangères s'arrêtent, tandis que l'ammoniaque, plus volatile (sauf des traces d'hydrocarbures à odeur désagréable), va s'épurant par degrés, et rencontre enfin un réfrigérant qui la condense elle-même dans une proportion d'eau convenable ou dans l'acide sulfurique; on se sert d'un semblable appareil pour extraire l'ammoniaque des urines putréfiées. Nous indiquerons aussi, à la fin du 2e volume, les procédés et appareils relatifs à cette industrie.

3. Applications.

L'ammoniaque s'emploie depuis longtemps en médecine comme rubéfiant et même pour produire rapidement un vésicatoire sur la peau. Quelques gouttes dans un verre d'eau forment une boisson qui combat les effets de l'ivresse. Ce liquide

Digitized by Google

ammoniacal peut arrêter les effets de la météorisation des herbivores en saturant les gaz intestinaux, acides carbonique et sulfhydrique. Une goutte d'ammoniaque amoindrit la démangeaison occasionnée par la piqûre de certains insectes. L'odeur forte et l'action vive de l'ammoniaque respirée raniment les personnes tombées en syncope. La vapeur ammoniacale sature rapidement l'acide carbonique accidentellement répandu dans l'air de certaines cavités, et peut prévenir les asphyxies des travailleurs; elle s'oppose au développement de la plupart des végétations cryptogamiques et peut, en faibles proportions, par ces divers motifs, assainir l'air de certaines localités closes.

On se sert de l'alcali volatil pour mettre en émulsion la matière nacrée, brillante, des écailles d'ablettes et en enduire l'intérieur des globules de verre destinés à former les perles fausses.

Une grande partie de l'ammoniaque du commerce s'emploie maintenant, au lieu d'urine putréfiée, pour développer au contact de l'air la couleur de l'orseille; elle s'applique en outre dans divers procédés de teinture.

C'est d'ailleurs un des réactifs les plus usités dans les laboratoires de chimie.

Digitized by Google

CARBONE.

1. HISTORIQUE. — 2. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU CHARBON. — 3. DIAMANT; SES PROPRIÉTÉS. — 4. ÉTAT NATUREL DU DIAMANT. — 5. TAILLE DU DIAMANT. — 6. EXTRACTION. — 7. USAGES OU APPLICATIONS. — 8. GRAPHITE. — 9. ANTHRACITE. — 10. CHARBONS DE MATIÈRES VÉGÉTALES ET CHARBONS DE BOIS. — 11. POUVOIR ABSORBANT. — 12. CHARBONS COLORANTS, NOIR DE FUMÉE. — 13. CONDUCTIBILITÉ, PROPRIÉTÉS CHIMIQUES ET COMBINAISONS DU CARBONE.

1. Historique.

Le carbone était connu de toute antiquité; cependant son histoire chimique ne date que de l'époque où Lavoisier parvint à renouveler la science de la chimie en l'établissant sur des bases certaines.

Les réactions de ce corps simple sont nettes, ses combinaisons et ses applications nombreuses. Le carbone offre de remarquables variétés : des modifications plus ou moins grandes dans son état physique, outre la présence de quelques matières étrangères, constituent le graphite précipité en lamelles dans la fonte de fer; les charbons de bois, de tourbe et de houille consacrés aux usages domestiques et industriels; le charbon d'os, terne et contenant le carbone le plus divisé, le plus décolorant parmi les charbons commerciaux, le noir de fumée, enfin le diamant, variété de carbone pur, dont la densité, l'éclat et la transparence semblaient incompatibles avec l'aspect des corps précédents.

2. Propriétés physiques du charbon.

Sous la forme de diamant le carbone est solide, dépourvu d'odeur et de saveur; parfois régulièrement cristallisé, diaphane, doué d'une réfraction puissante et d'un éclat remarquable; il n'est conducteur ni de l'électricité ni du calorique.

A l'état de graphite naturel et d'anthracite, le charbon est noir, opaque; il présente une cristallisation lamelleuse, confuse et un éclat métallique; il est conducteur de l'électricité et du calorique comme en général les charbons fortement calcinés. Lorsque le charbon est le produit de la décomposition au feu, en vase clos, des substances végétales et animales, il ne porte au-

Digitized by Google

cune trace de cristallisation; mais il conserve, parfois, une partie des formes extérieures et de la structure des tissus cellulaires et ligneux des plantes et du tissu osseux des animaux.

Le charbon pur était considéré comme infusible à toutes les températures; cependant Despretz est parvenu à faire éprouver au diamant un commencement de fusion (*voy.* plus loin); il se combine avec l'oxygène sous l'influence de la chaleur. Le diamant brûle plus difficilement que l'anthracite, qui lui-même brûle bien moins facilement que le charbon de bois; enfin, lorsque ce dernier retient un peu d'hydrogène, sa combustion est plus facile encore.

3. Diamant; ses propriétés.

Le carbone à l'état de diamant est diaphane et n'a jamais été artificiellement produit. La dureté du diamant est extrême : il raye tous les corps connus et n'est rayé par aucun. Sa densité varie de 3,50 à 3,55. Il est infusible. Aucun liquide ne le dissout. On le rencontre à l'état incolore ou présentant des teintes bleuâtres, jaunes, rosées, vertes ou brunes, qui très-généralement diminuent, mais qui parfois élèvent sa valeur en raison de la pureté de leur nuance.

On trouve le diamant soit en cristaux, soit en grains irrégulièrement arrondis. Ses principales formes cristallines sont l'octaèdre, le cube, le tétraèdre, le dodécaèdre rhomboïdal. Les faces des cristaux sont souvent curvilignes, ce qui rend le diamant très-propre à couper le verre (*).

Le pouvoir réfringent et le pouvoir dispersif du diamant sont considérables et contribuent à lui donner un éclat supérieur à celui de tous les corps connus. Davy a constaté qu'en brûlant sans résidu dans un excès d'oxygène, le diamant ne fournit point d'*eau*, et qu'il se transforme en acide carbonique par l'oxygène *sans en altérer le volume*. Ces données ont suffi pour démontrer que le diamant est du carbone parfaitement pur. Des expériences plus récentes ont d'ailleurs confirmé ce résultat.

On a cherché à mettre le carbone sous la forme du diamant par l'action d'une haute température. Les fourneaux ordinaires étant sans effet, on eut recours à l'action d'une pile voltaïque puissante, et on a cru retrouver, dans les fragments de charbon

(*) Les courbures des faces résultent du frottement qui a usé les sommets et les angles des pyramides triangulaires courtes, préexistantes.

Digitized by Google

soumis à la vive incandescence qu'elle pouvait produire, des traces de fusion. On a même obtenu des globules vitreux ; mais ces effets étaient dus à une vitrification de la cendre provenant de la combustion du charbon employé. M. Jacquelain a prouvé que sous l'influence d'une très-haute température, le diamant peut se dilater et affecter aussitôt les apparences et les caractères des charbons ternes, lourds, et même du graphite ou d'une sorte de coke.

Cependant à la température excessive et sous l'influence des courants électriques, entre deux cônes rendus lumineux, dans le vide, les particules de charbon se transportent d'un cône sur l'autre.

Despretz, en combinant les effets de 600 piles de 100 éléments chacune, est parvenu à produire une température de beaucoup supérieure à 1500°, qui est celle du rouge blanc ; il a pu fondre le carbone pur du sucre ou du diamant ; celui-ci d'abord devenu poreux s'est ensuite réuni en globules à cassure vitreuse ; le carbone des deux sources avait alors acquis une dureté comparable à celle du diamant normal ; à cette température le platine et tous les corps sont volatilisés, le carbone lui-même paraît se réduire en vapeurs.

4. État naturel du diamant.

Le diamant se rencontre dans les terrains de transport provenant d'anciennes roches désagrégées ; mais il est évidemment antérieur à l'époque à laquelle ces terrains furent remués par les eaux. Il n'est donc pas certain qu'il ait été produit soit dans des terrains aqueux, soit dans des terrains ignés.

La rareté des diamants naturels, doués d'un éclat et d'une transparence remarquables, les a fait de tout temps apprécier à un très-haut prix. Les anciens ignoraient l'art de les tailler : on comprend donc que la plupart des diamants dussent alors rester sans valeur et sans emploi.

5. Taille du diamant.

Les lapidaires romains savaient appliquer la poudre du diamant pour user et polir les pierres fines ; cependant ils n'ont pas connu la propriété qu'offre le diamant de s'user ou de se polir par ses propres débris pulvérulents.

Digitized by Google

La taille du diamant ne remonte qu'à l'année 1576. Elle s'exécute au moyen d'une plate-forme horizontale en acier doux, qu'on arrose avec un mélange d'huile et de poudre obtenue par le frottement des diamants bruts les uns sur les autres. Le diamant à polir est fixé, à l'étain, dans une coquille en cuivre, qui est pincée par une tenaille en acier. Celle-ci, chargée d'un poids, presse le diamant sur la plate-forme, à laquelle on donne un mouvement de rotation rapide. Lorsque l'une des facettes est usée, on change de position, et l'on forme ainsi toutes les facettes.

Les diamants employés autrefois avec leur poli naturel sont nommés *bruts ingénus;* ceux qui offrent une cristallisation régulière, comme les diamants des anciennes armures, sont dits à *pointes naïves*. Il est impossible de tailler certains diamants, qui sont du reste peu nombreux; on les appelle *diamants de nature*. Ils sont réservés pour les vitriers, ou pulvérisés dans un mortier d'acier, de même que tous les diamants et d'autres pierreries dures.

On a recours quelquefois au clivage. Le diamant se clive parallèlement aux faces d'un octaèdre régulier. On cerne d'abord la portion à enlever, en pratiquant autour une légère entaille; on y applique une lame d'acier aiguisée, bien trempée, et, d'un seul coup frappé juste, on divise le diamant dans le sens de l'entaille.

On peut, en certaines circonstances, abréger la taille par le sciage, au moyen d'un fil d'acier enduit de poudre de diamant huilée.

A l'époque où Louis de Berquem découvrit ce polissage spécial, on cherchait surtout à polir le diamant sans trop lui ôter de son poids. C'est encore ce qu'on s'est proposé dans la taille en *rose* et dans la taille en *brillant*, seules formes conservées aujourd'hui. Le cardinal Mazarin fit exécuter le premier la *taille en brillant* sur douze diamants des pierreries de la couronne : ce sont les *douze mazarins*.

La taille en rose est simple : le dessous du diamant est plat, le dessus s'élève en dôme taillé à facettes, au nombre de vingt-quatre. On y voit six triangles dont les sommets réunis forment une pointe de pyramide, et six autres triangles appliqués base à base aux précédents, et dont les sommets se terminent sur le contour de la table inférieure. Ces six derniers triangles laissent entre eux six espaces qu'on subdivise chacun en deux facettes.

Dans la taille en brillant, le pourtour de la table offre huit

Digitized by Google

pans partagés en facettes triangulaires ou losangées. Cette partie comprend le tiers du diamant. Le dessous ou la culasse, formée des deux autres tiers, se compose de facettes symétriques et correspondantes à celles de la partie supérieure.

Le diamant-brillant fournit les effets de lumière et de couleurs les plus variés. Le diamant-rose lance peut-être des éclairs plus vifs, mais il joue bien moins. De nos jours les brillants obtiennent la préférence. Le *régent* offre un bel exemple de cette taille.

6. Extraction.

Les diamants se rencontrent dans un terrain d'alluvion qui semble de même nature dans toutes les mines. Ces dépôts sont formés de cailloux roulés, liés par une argile. On y trouve de l'oxyde de fer à divers états, du quartz, du bois pétrifié, etc. Ces terrains sont à découvert et assez étendus. Le diamant est situé, en général, à une petite profondeur au-dessous de la superficie du sol.

Les terrains diamantifères sont rares : on n'en connaît que dans l'Inde, dans l'île de Bornéo et au Brésil.

En 1662, les fameuses mines de Golconde occupaient, dit-on, trente mille ouvriers à la recherche des diamants. Les principaux gîtes dans l'Inde font partie du Décan et du Bengale. C'est dans le Décan, aux environs de Visapour ou de Golconde, que se trouvent presque toutes les mines exploitées. Les premières, ne donnant que des diamants d'un petit volume, ont été successivement abandonnées; celles des environs de Golconde ont fourni les diamants les plus célèbres, et en particulier le *régent*.

Vers le commencement du dix-huitième siècle, on découvrit au Brésil, dans la province de Minas Geraès, des terrains à diamants assez riches pour que leur exploitation suffise, actuellement encore, aux besoins du commerce.

La recherche des diamants est coûteuse, et presque impraticable dans les pays où l'abolition de l'esclavage a rendu la main-d'œuvre fort chère.

Les mines du Brésil fournissent annuellement 25 à 30 000 karats (*), à peu près 6 kilogr. de diamants bruts, dont on obtient

(*) Le karat est le poids de 202 milligrammes $\frac{1}{2}$. On évalue ordinairement le prix des diamants en multiplant par 48 le carré de leur poids et admettant que le produit exprime des francs; le rubis corindon parfait au-dessus de

Digitized by Google

8 à 900 karats de diamants taillés, propres à la bijouterie; le reste s'emploie à d'autres usages.

Presque tous les gros diamants appelés *parangons* viennent de l'Inde. Le plus volumineux qu'on ait trouvé au Brésil ne pèse que 95 karats (19 gr. 14). Il a la forme octaédrique naturelle et appartient au roi du Portugal.

Le diamant du rajah de Matun, à Bornéo, est originaire de l'Inde. Il pèse 300 karats (63 gr. 6) : c'est le plus volumineux des diamants connus. Celui de l'empereur du Mogol est d'une plus belle eau et pèse 279 karats; il est estimé 11 millions par Tavernier, bien qu'il porte une glaçure qui diminue sa valeur. Le diamant de l'empereur de Russie, acheté en 1772, pèse 193 karats; il fut payé 2 250 000 fr. et 100 000 fr. de pension viagère. Il est d'une belle eau, très-net, mais sa forme est défectueuse. Celui de l'empereur d'Autriche pèse 139 karats; il est évalué à 2 600 000 fr. Enfin le diamant dit du roi de France ne pèse que 136 karats. On le désigne sous le nom de *Pitt* ou *régent*, parce qu'il fut acheté par le duc d'Orléans, régent sous la minorité de Louis XV, d'un Anglais nommé Pitt. On le paya 2 500000 fr.: on assure qu'il vaut le double, en raison de sa forme et de sa parfaite limpidité. Il pesait 410 karats avant d'être taillé. Ce travail employa deux années. Le volumineux diamant de l'Inde appelé le Koo-i-noor, exposé à part comme un trophée dans le département anglais de l'Exposition universelle de 1855, à Londres, excitait vivement la curiosité publique, mais sa taille défectueuse lui ôte une grande partie de sa valeur.

7. Usages ou applications.

Le diamant a des usages importants, lors même qu'il n'est pas objet de parure. Son extrême dureté le rend préférable à toute autre substance pour former les pivots inaltérables des pièces d'horlogerie. On en pourrait garnir avec avantage les trous des filières, qui seraient alors d'une durée indéfinie et invariables dans leur diamètre. Les vitriers emploient pour couper le verre des éclats présentant des surfaces courbes naturelles; il leur suffit d'entamer très-superficiellement ces lames de verre à vitres en appuyant l'angle du diamant et traçant en suivant une règle pour

---

3 karats vaut plus que le diamant d'un poids égal : un beau saphir bleu de 20 karats est estimé valoir 4295 fr.

Digitized by Google

rompre facilement la lame dans la direction de cette rayure; la poudre des diamants de rebut pilés dans des mortiers est appliquée au polissage de toutes les pierres fines.

8. Graphite.

On désigne sous le nom de graphite ou *plombagine* le produit naturel formé de charbon en fines paillettes cristallines agglomérées en masses brillantes faciles à couper, qu'on emploie dans les crayons dits de *mine de plomb*. On a donné le même nom, par analogie, à la substance charbonneuse qui se sépare en lamelles micacées de la fonte de fer lentement refroidie et qu'on peut en extraire et épurer au moyen des acides affaiblis.

9. Anthracite.

Variété de charbon presque pur, l'anthracite se rapproche de la houille par ses caractères physiques, mais il en diffère par des proportions d'hydrogène trop faibles pour lui laisser la propriété de brûler avec flamme comme la houille. Plus noir que le graphite, opaque, friable, âpre au toucher, l'anthracite laisse une trace noire terne sur le papier. Sa densité est de 1800, sa texture feuilletée, compacte ou grenue. L'anthracite est assez abondant pour qu'on en ait tiré parti comme combustible : ses morceaux réunis en masses assez fortes brûlent bien, surtout s'ils sont chauffés avant d'arriver au foyer. Il peut fournir plus de chaleur à volume égal, par conséquent une température soutenue plus élevée que toutes les houilles. L'inconvénient qu'il présente de décrépiter en s'échauffant et la difficulté de l'allumer en petites masses limitent ses usages, surtout lorsqu'on peut se procurer à un prix peu élevé des houilles sèches ou flambantes.

10. Charbons des matières végétales et charbons de bois.

Les substances végétales formées de carbone, d'oxygène, d'hydrogène et d'azote, chauffées à l'abri du contact de l'air, perdent l'oxygène, l'hydrogène et l'azote qui se dégagent en diverses combinaisons, dont plusieurs entraînent une partie du carbone, mais une portion considérable de ce dernier forme le résidu fixe. Les dernières portions d'hydrogène ne se dégagent qu'à une température très-élevée; aussi le charbon n'est-il pur qu'après

Digitized by Google

avoir été soumis, pendant une demi-heure au moins, à la température d'un feu de forge. Le plus pur de ces charbons ainsi préparés s'obtient en calcinant du sucre candi en vase clos : il n'est employé que pour les recherches du laboratoire; tandis que le charbon de bois, qui retient un peu de cendres et plus ou moins d'hydrogène, s'applique à une foule d'usages économiques.

Le charbon des matières organiques est noir, sa cassure est brillante; il est opaque. Lorsque la matière dont il provient n'est pas fusible au feu, le charbon conserve la forme des fragments calcinés; si la matière est fusible, il est boursouflé, caverneux, et dans ce cas il a conservé la forme boursouflée que présentait la substance elle-même à l'instant précis de la carbonisation : tels sont les charbons de sucre, de gomme, de corne, de sang, etc. En effet, ces matières se fondent d'abord, ensuite elles se remplissent de bulles produites par les vapeurs et les gaz, plus ou moins carbonés, dus à leur décomposition, puis elles se solidifient bientôt en cet état et se carbonisent en perdant la plus grande partie ou la totalité des autres principes ou composés gazéifiables (*).

Le charbon est pulvérulent lorsqu'on carbonise une matière organique mêlée d'un corps fixe, et encore lorsqu'on décompose par la chaleur une substance volatile en la faisant passer à travers un tube incandescent : le charbon se dépose alors en poussière qui se moule sur les tubes, il en prend la forme et le poli; il s'en détache en pellicules, brillantes sur les faces en contact. Si les tubes sont longtemps chauffés pendant le passage des vapeurs d'hydrocarbures, les particules du charbon accumulées graduellement acquièrent beaucoup d'agrégation. C'est ce qu'on remarque dans les cylindres où se produit le gaz de l'éclairage : le charbon déposé successivement par les carbures d'hydrogène acquiert une densité telle qu'il fait feu au briquet et raye le verre. Les charbons obtenus par la calcination de diverses substances offrent des densités variables, suivant le nombre et le volume de leurs pores, qui dépendent aussi du mode de carbonisation : lorsque cette opération est très-lente et régulière, le charbon a plus de densité, la pression exercée par la masse carbonisée est en outre une cause de plus grande densité pour

(*) Le charbon d'os tel qu'on l'emploie pour la décoloration des sirops retient de 5 à 10 millièmes d'azote provenant de la matière organique (tissus fibreux) incomplétement décomposée.

Digitized by Google

les charbons de houille (coke). Le coke pulvérisé a un poids spécifique de 1600 à 2000, le graphite naturel pèse 2200, tandis que, comme nous l'avons vu plus haut, le diamant pèse 3500 à 3550.

11. Pouvoir absorbant.

Tous les corps poreux peuvent condenser les gaz par une action physique, analogue à l'action capillaire qu'ils exercent sur les liquides : le charbon provenant du bois est un des corps qui ont au plus haut degré cette propriété absorbante. L'absorption commence au-dessous de 100° et augmente d'intensité à mesure que la température baisse. Les gaz absorbés par le charbon se dégagent dans le vide. Pour constater ce pouvoir absorbant on saisit au milieu d'un foyer, avec une longue pince de laboratoire, un morceau de charbon incandescent, on le tient immergé dans le mercure pour l'éteindre sans contact avec l'air; si alors, sans le laisser sortir du mercure, on l'introduit dans une cloche à demi ou aux deux tiers pleine de gaz, une proportion plus ou moins grande de ce gaz, suivant sa nature et celle du charbon, est absorbée, le niveau du mercure s'élève, en sorte que l'on peut aisément mesurer le volume absorbé.

Les charbons légers à larges pores et les charbons très-denses absorbent moins de gaz que ceux dont la porosité est moyenne; les charbons poreux absorbent moins à l'état de poudre qu'en fragments; le charbon saturé d'un gaz absorbe à peine un autre gaz, à moins que ces gaz réagissent l'un sur l'autre. Il y a, d'ailleurs, une énorme différence dans l'action d'un même charbon sur des gaz de nature différente; les résultats obtenus par Th. de Saussure sont indiqués dans le tableau suivant :

1 mesure de charbon de bois de buis absorbe :

90	mesures	ammoniaque.	35,00	mesures	hydrogène bicarboné.
85	»	acide chlorhydrique.	9,42	»	oxyde de carbone.
65	»	acide sulfureux.	9,25	»	oxygène.
55	»	acide sulfhydrique.	7,50	»	azote.
40	»	protoxyde d'azote.	1,75	»	hydrogène.
35	»	acide carbonique.			

Le charbon en absorbant les gaz les condense et favorise leurs réactions : si après avoir fait absorber jusqu'à saturation du gaz sulfhydrique, par le charbon de bois, on plonge celui-ci dans du gaz oxygène, de rapides combinaisons ont lieu, elles produisent avec explosion de l'eau et du gaz acide sulfureux; lors-

Digitized by Google

que dans cette expérience on remplace l'oxygène par l'air atmosphérique, l'hydrogène est lentement combiné avec l'oxygène, et le soufre se dépose. Cette dernière réaction s'effectue de même sous l'influence de différents corps poreux et de l'humidité, notamment dans les terrains traversés par l'acide sulfhydrique et l'air.

Les divers charbons poreux, et plus particulièrement le noir d'os, peuvent précipiter de leurs solutions et retenir diverses matières colorantes. J'ai donné le moyen de mesurer ce dernier pouvoir absorbant et signalé la propriété du charbon animal d'absorber aussi la chaux, et plusieurs sels calcaires, alcalins et métalliques. Toutes ces propriétés sont appliquées dans l'industrie manufacturière et agricole.

Les charbons divisés en quelque sorte chimiquement par l'interposition des substances *terreuses* (comme dans le schiste bitumineux de Ménat, et les os carbonisés), acquièrent un pouvoir remarquable de décoloration (*voy.* dans le 2e volume, *Chimie organique*, la *fabrication et les usages des charbons décolorants et désinfectants*). Nous décrirons là un ingénieux procédé dû à M. Popelin Ducarre, procédé qui permet l'agglomération sous forme de cylindres, des différents *poussiers* de charbon à l'aide du goudron qui réunit et solidifie ces poussiers en se carbonisant lui-même.

Les charbons de bois varient dans leurs propriétés en raison de la nature, de l'âge du bois, de la durée de la carbonisation graduée et de la température. Les bois lourds des terrains secs donnent des charbons plus compactes que les bois des mêmes essences venus dans des terres humides et que les bois blancs ou égers. Une haute température augmente la densité du charbon et sa conductibilité pour l'électricité et la chaleur.

Le bois chauffé dans une cornue jusqu'au point où il ne dégage plus de vapeur, donne pour résidu un charbon ordinaire ; si l'on élève la température de la cornue jusqu'au rouge, les propriétés du charbon sont changées, et plus on élève la température, plus ce changement devient notable, comme l'indique le tableau ci-dessous (Chevreuse, *Annales de chimie*, t. XXIX) :

FACULTÉ CONDUCTRICE DES CHARBONS :	CHARBONS ORDINAIRES.	CHARBONS ROUGIS.	CHARBONS CHAUFFÉS A BLANC.
1° Pour l'électricité....	Non conducteurs.	Bons conducteurs.	Excellents conduct.
2° Pour la chaleur....	Très-mauvais conduct.	Bons conducteurs.	Excellents conduct.
COMBUSTION.....	Très-facile.	Moins facile.	Difficile.

Digitized by Google

Charbons applicables aux paratonnerres. — On sait combien est grande la différence relative à la conductibilité du fluide électrique entre les divers charbons, surtout depuis les belles expériences de Davy. Dans la construction des paratonnerres on doit donc employer exclusivement, pour disséminer l'électricité dans le sol, le charbon préalablement chauffé au rouge vif. D'après les expériences de M. Violette, le charbon (coke de goudron longuement calciné) des cornues de gaz offre les 0,82 du pouvoir conducteur du fer.

Les expériences de Berzélius ont fait voir (*Traité du chalumeau*) que le pouvoir conducteur pour le calorique est considérablement exalté dans les charbons qui ont subi une température élevée : tels sont ceux qui échappent à la combustion dans les hauts fourneaux et que l'on retrouve parmi les laitiers. Ces charbons sont si bons conducteurs, que des morceaux longs de 15 centimètres, qu'on fait rougir par un bout au chalumeau, ne tardent pas à s'échauffer au point qu'on ne peut plus les tenir par l'autre bout.

Les bois compactes donnent des charbons moins rapidement combustibles que les bois à tissus lâches : les cavités remplies d'air qui se trouvent dans le charbon diminuent sa conductibilité pour la chaleur, et la masse conduit d'autant moins qu'elle est d'une texture moins serrée. Ainsi les bois très-légers et peu carbonisés donneront du charbon très-combustible : tel est celui de chanvre ou de chènevotte; tels sont encore, à un moindre degré, la braise de boulanger et les charbons de bois blanc.

La carbonisation du bois peut s'effectuer dans un courant de vapeur d'eau surchauffée de 150 à 350°; dans ce cas, on peut obtenir une température plus égale sur toutes les parties que par les procédés usuels; ce moyen indiqué par MM. Thomas et Laurens, appliqué en grand par M. Violette, pour préparer le charbon destiné à la fabrication de la poudre, permit à cet ingénieur de faire une étude approfondie des charbons obtenus à différentes températures du bois de bourdaine, et offrant des propriétés et des compositions très-variées. Voici quelques-uns de ces curieux et utiles résultats :

Le charbon obtenu à la température de 150° est en quelque sorte du bois fortement desséché, résistant, appelé *fumeron* ou *brûlot;* à 270° il est roux, encore résistant, flambant; il se rapproche du bois, contient pour 100 parties : 70 de carbone, 27 d'oxygène et d'hydrogène, HO, plus 1,6 d'hydrogène en

Digitized by Google

excès. Le charbon obtenu à 280° dans la proportion de 40 pour 100, est roux, friable, inflammable à la température de 340°, propre à fabriquer la poudre de chasse; à 340° on obtient un charbon noir, qui s'enflamme à + 370° à l'air, contenant 77 de carbone, 20 d'oxygène et d'hydrogène, HO, plus 2 d'hydrogène en excès; il convient à la fabrication de la poudre de guerre; obtenu à la température de 442°, le charbon, propre au même usage, contient 85 centièmes de carbone.

Lorsque la carbonisation s'effectue aux températures élevées de 1200 à 1500° dans les fours usuels, on n'obtient du même bois de bourdaine que 15 pour 100 d'un charbon très-noir, à texture serrée, moins friable, exigeant pour prendre feu une température rouge.

Les différents bois tenus trois heures dans la vapeur surchauffée à 300°, donnent des quantités de charbon en rapport avec leur densité depuis 50 pour 100 obtenus de l'ébénier jusqu'à 15 seulement que le marronnier a fournis. (*Voy.* la composition des diverses essences de bois, 2e volume de cet ouvrage, *Chimie organique.*)

Briquet de charbon très-divisé. — Le charbon qui provient du vieux linge (cellulose presque pure), peu calciné (*), offre une combustibilité telle, que dans beaucoup de pays on s'en sert au lieu d'amadou. On en remplit une petite boîte en fer-blanc au-dessus de laquelle on bat le briquet; les étincelles ou particules d'acier, en ignition, qui résultent du choc du briquet contre le silex, suffisent pour enflammer le charbon; celui-ci peut servir dès lors à mettre le feu aux allumettes simplement soufrées, pourvu qu'on ait soin d'activer la combustion en soufflant légèrement sur le point enflammé; on ferme immédiatement après la boîte afin de conserver le reste de cet *amadou* charbonneux.

Les charbons des matières ligneuses compactes, ou des bois durs, sont, au contraire, peu combustibles, et d'autant moins qu'ils ont éprouvé une température plus haute. Les charbons de buis et d'ébène brûlent plus difficilement que les charbons usuels. Dans l'oxygène, tous ces charbons une fois allumés continuent à brûler vivement.

Exposé à l'air, le charbon absorbe l'humidité atmosphérique

(*) On le prépare très-simplement en allumant chaque morceau de linge, puis étouffant la combustion, en posant dessus la plaque, dès que la flamme atteint toutes les parties.

Digitized by Google

avec une rapidité telle, que le charbon ordinaire, au bout de quelques jours, contient déjà toute l'eau qu'il peut enlever à l'air.

D'après Chevreuse, 100 parties de charbon, placées dans l'air presque saturé d'humidité, éprouvent les augmentations de poids suivantes :

	Charbon de peuplier non rougi.	Charbon de peuplier rougi.	Charbon de gaïac non rougi.	Charbon de gaïac rougi.
1er jour.....	1,76.....	1,53.....	0,58.....	0,21
3e jour.....	2,35.....	2,30.....	0,82.....	0,40
30e jour.....	2,35.....	2,35.....	1,19.....	0,94

L'absorption est bien plus forte si les charbons sont plongés dans l'eau ; dans ce cas ils en prennent pour 100 parties :

Charbon de peuplier non rougi.....	75,3
» de peuplier rougi	48,2
» de gaïac non rougi.....	7,7
» de gaïac rougi..	4,6

Dans ces deux séries d'expériences, on voit que la texture beaucoup plus serrée, ou la densité apparente plus forte du bois de gaïac et du charbon qui en provient, coïncide, ainsi qu'on devait s'y attendre, avec l'absorption moindre de l'eau.

On vend ordinairement le charbon à la mesure; mais les plus pesants étant les plus estimés, l'acheteur ne doit fixer son choix qu'après avoir vérifié si le charbon est sec. L'eau cause une double déperdition, car une partie de la chaleur produite par le combustible est employée en pure perte à évaporer cette eau. Les charbons du commerce contiennent en général de 8 à 12 pour 100 d'eau de leur poids.

Le charbon de bois conservé pendant longtemps, devient très-friable, et chaque fois qu'on le remue pour le transporter, il se réduit partiellement en *poussier*. Les charbons provenant de bois légers perdent plus de cette manière que les charbons compactes.

12. Charbons colorants, noir de fumée.

Le *charbon de bois* broyé à l'eau est employé comme couleur. Le *noir de vigne*, le *noir de pêche*, le *noir d'Allemagne*, le *noir d'Espagne*, etc., sont des variétés de charbon végétal. Le *noir de fumée* peut être obtenu par la combustion incomplète de diverses substances végétales, animales ou *minérales* (résines, huiles, suifs, houilles) par les procédés ci-après décrits.

Le *noir de fusain* est fait avec le bois de fusain calciné dans

Digitized by Google

un cylindre de fonte, qu'on lute en ménageant par un tube une issue pour les gaz, et qu'on chauffe au rouge. Après le refroidissement, on retire les baguettes de charbon, on les taille comme des crayons, et l'on s'en sert pour dessiner.

Le *noir de vigne* est obtenu en carbonisant des sarments; le *noir de pêche* est le charbon des noyaux de ce fruit; le *noir d'Espagne* se prépare en carbonisant les rognures du liége : il est doux, comme velouté.

On obtient le *noir d'Allemagne* en carbonisant un mélange de *rafles* de raisin avec de la lie de vin desséchée, des noyaux de pêche et des râpures d'os ou d'ivoire en proportions variées, suivant qu'on désire donner au noir un reflet bleuâtre si les substances végétales dominent, ou roussâtre si la matière osseuse est plus abondante. Ce noir, qu'on emploie dans l'imprimerie en taille-douce, renferme des sels solubles (provenant surtout du tartrate de potasse, de la lie de vin) que l'on extrait par des lavages.

Le *noir de fumée*, dont on fait une grande consommation, se prépare avec des débris résineux, des matières grasses, du goudron ou de la houille. On soumet ces matières à une combustion imparfaite; le charbon se dépose en flocons dans les conduits de la fumée.

L'appareil qu'on emploie pour produire et recueillir ce noir est très-simple quand on se sert de résine ou de goudron : il se compose d'une chambre cylindrique dans laquelle peut se mouvoir un cône en tôle, troué au sommet, et servant de cheminée pendant la combustion, puis de racloire lorsque l'opération est terminée. La base de ce cône creux ayant presque le diamètre de la chambre, ses bords, quand on le fait descendre, rasent les murs et détachent le noir de fumée qui s'y trouve déposé et qu'on ramasse ensuite sur le sol. Les murs de la chambre sont tapissés de peaux de mouton ou de toiles grossières, encollées pour garantir le noir de tout mélange avec les débris ou poussières de la maçonnerie. La combustion a lieu dans un fourneau latéral extérieur, dans le foyer duquel se place une marmite en fonte qui contient la résine ou le goudron destiné à fournir le noir de fumée. On chauffe la marmite, on enflamme les vapeurs, et la fumée entraînée dans la chambre y dépose de volumineux flocons de carbone échappés à la combustion.

Dans les environs de Sarrebruck on fabrique le noir de fumée au moyen de la combustion imparfaite de la houille. Ce noir est

Digitized by Google

employé par la marine, et en général pour toutes les peintures qui n'exigent pas une couleur fine.

L'appareil se compose d'un long canal incliné en briques qui, à sa partie inférieure, sert de foyer, d'une vaste chambre voûtée où se déposent d'abord les premières portions du noir de fumée, d'une chambre plus petite où s'achève le dépôt, et dont les ouvertures règlent le tirage, enfin d'une dernière chambre placée au-dessus de la précédente, et que surmonte une cheminée. On renouvelle, dans le foyer, la houille dès qu'elle ne donne plus de flamme et de fumée, c'est-à-dire dès qu'elle est réduite en coke; lorsqu'on a fait un nombre d'opérations suffisant pour charger les chambres, on procède à la récolte du noir en fractionnant les produits, dont les plus purs se trouvent dans la chambre la plus éloignée du foyer.

On tamise le noir de fumée; on en remplit des sacs qui ont à peu près 130 centimètres de hauteur et 28 à 30 centimètres de diamètre. Afin de bien tasser cette substance légère, on n'introduit d'abord que jusqu'à une hauteur de 32 centimètres, du noir que l'on foule en entrant pieds nus dans le sac, puis on ajoute successivement du noir de fumée en foulant toujours jusqu'à ce que le sac soit plein; alors on coud l'ouverture le plus serré possible.

Pour empêcher le noir de fumée de traverser le tissu du sac, on délaye dans l'eau de la terre argileuse douce, puis on le frotte de cette substance avec une brosse à longs poils.

Un sac rempli de noir de fumée pèse de 44 à 56 kilogrammes.

1000 kilogr. de houille donnent environ 33 kilogr. de noir de fumée, et de 400 à 500 kilogr. de coke.

Le noir de fumée commercial n'est pas du charbon pur. Braconnot a fait l'analyse d'un noir de fumée provenant sans doute de la houille et de débris résineux; il y a trouvé les diverses matières suivantes :

Carbone	79,1
Matière résinoïde	5,3
Matière bitumineuse	1,7
Ulmine	0,5
Sulfate d'ammoniaque	3,3
Sulfate de potasse	0,4
Sulfate de chaux	0,8
Phosphate de chaux très-ferrugineux	0,3
Chlorure de potassium	trace.
Sable quartzeux	0,6
Eau	8,0
	100,0

Digitized by Google

On épure le noir de fumée de toutes ces matières, sauf le sable et les sels alcalins et terreux, en le calcinant, fortement tassé, dans des cylindres en tôle empilés dans un four, et qui s'ouvrent en deux au moyen de charnières pour qu'on puisse retirer le noir après la calcination; lorsqu'il doit être plus complétement épuré, on le lave ensuite à l'acide chlorhydrique étendu et enfin avec de l'eau pure.

Noir de lampe. — On désigne sous cette dénomination un noir de fumée de très-belle qualité, obtenu au moyen d'huiles ou d'hydrocarbures (dits huiles lourdes provenant des goudrons, des pétroles, des schistes distillés en fractionnant les produits) ou de graisses très-communes, résidus de diverses opérations, et brûlées dans des lampes spéciales.

Les figures 9 et 10 représentent un appareil destiné à cette opération. On verse l'huile dans le vase A, et on y entretient un niveau à peu près constant à l'aide d'un ballon B, rempli d'huile et renversé. Le vase inférieur porte un ajutage C, recourbé, dont l'orifice est au même niveau que l'huile dans le vase. Une mèche en coton y est introduite; un coupe-larme C′ sert à diriger le liquide qui pourrait accidentellement déborder, dans un récipient C″; celui-ci reçoit en outre les produits liquides condensés dans tout le conduit *d*, *d*; ce conduit s'adapte à un gros tube *d′*, ainsi que les tuyaux semblables *d*, *d*, *d* (fig. 10), de huit ou dix lampes placées à des distances de 1 mètre 80 centimètres environ les unes des autres.

Le gros tube *d′* sert à refroidir la fumée, à retenir l'eau et les liquides qui peuvent encore se condenser. La fumée passe dans un premier grand sac *e* en toile forte et serrée, ayant 3 ou 4 mètres de haut et 90 centimètres de diamètre, fermé en bas par un obturateur *e′*.

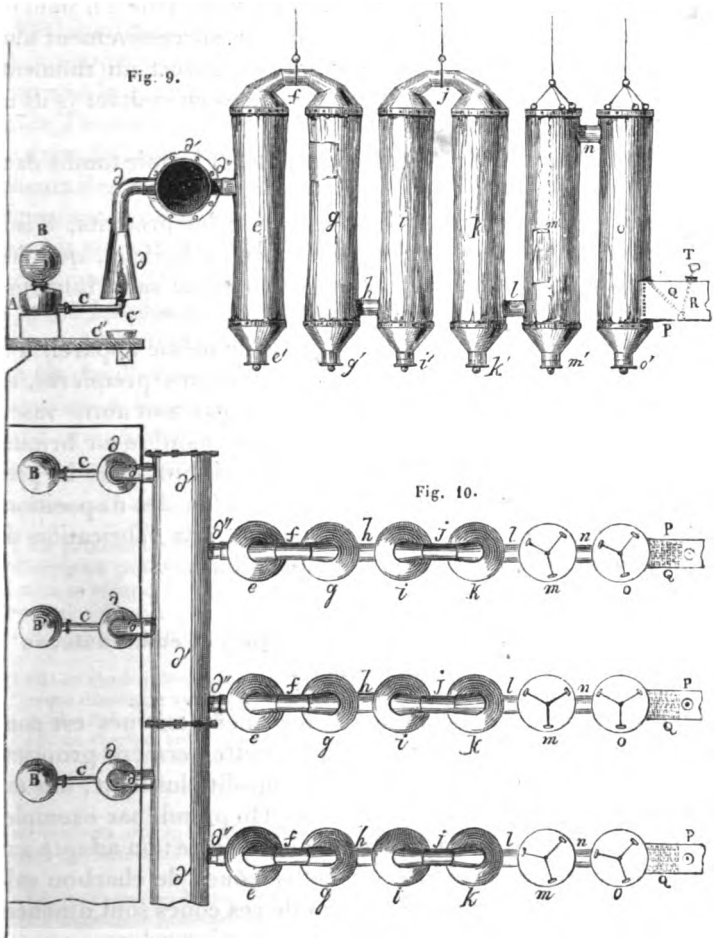
L'ouverture est maintenue circulaire, en bas comme en haut, par les bords d'une sorte d'entonnoir en cuivre ou tôle galvanisée; l'entonnoir du haut communique par un large ajutage courbe *f*, avec un deuxième sac *g*, en tout semblable et dans lequel arrive la fumée pour le parcourir du haut en bas et passer ensuite dans un troisième sac *i*.

Six ou huit sacs *k*, *m*, *o*, disposés de même à la suite les uns des autres, offrent à la fumée un long parcours et des surfaces étendues sur lesquelles les flocons de noir de fumée se déposent.

Au bas du dernier sac *o* de chacune des séries, on adapte un

Digitized by Google

conduit rectangulaire P en tôle, dans lequel se meut sur des tourillons un châssis Q en fer tendu de toile métallique.



Cette toile retient des flocons de noir que la fumée entraîne encore ; on dispose quelquefois trois ou quatre châssis semblables à la suite dans le même conduit P, afin de retenir la totalité du noir de fumée ; de temps à autre on soulève les châssis par une tige T ; puis, les laissant retomber, on détermine une secousse qui détache le noir et nettoie la toile métallique ; l'extrémité du conduit P, Q, R, plus ou moins long, s'engage dans une cheminée dont on règle à volonté le tirage par un registre, de

Digitized by Google

façon que le mouvement soit continu sans être accéléré et sans jamais laisser la fumée refluer vers les lampes.

La récolte du noir dans cet appareil est très-facile : il suffit de placer un sac ou un récipient quelconque successivement sous chacun des entonnoirs *e'*, *g'*, *i'*, *k'*, *m'*, *o'*, ouvert un moment, en enveloppant d'une toile les deux orifices en contact (s'ils ne sont convenablement ajustés).

On frappe alors le sac avec une baguette, et le noir tombe dans le récipient.

Cette disposition permet de fractionner les produits, d'isoler le noir du premier sac parfois humide ou huileux, que l'on épure en le calcinant; la fabrication continue sans interruption même pendant la récolte du noir.

On conçoit qu'il serait facile d'adapter le même appareil à la production du noir par les différentes matières premières, en remplaçant les lampes par un fourneau ou par tout autre vase à combustion, substituant, s'il le fallait, une chambre en briques au tuyau intermédiaire *d'*. Depuis sa description dans la première édition du *Précis de chimie industrielle*, des dispositions analogues ont été avec succès appliquées à la fabrication du blanc de zinc (*voy.* cette fabrication plus loin).

13. Conductibilité, propriétés chimiques et combinaisons du carbone.

Le carbone des charbons denses fortement calcinés est conducteur de l'électricité et du calorique. Cette dernière propriété se constate aisément, comme nous l'avons dit plus haut; une expérience curieuse démontre la seconde. On prend, par exemple, une pile de 20 couples de 15 centimètres de côté; on adapte aux deux bouts du conducteur deux petits cônes de charbon calciné (*), et au moment où les pointes de ces cônes sont amenées presque au contact, il se produit une si vive incandescence, que son éclat représente une fraction assez forte de celui de la lumière solaire. Si les charbons sont dans l'air, ils brûlent; mais en les rapprochant de temps à autre l'effet reparaît de nouveau. Cette belle expérience fut faite pour la première fois

(*) L'espèce d'incrustation charbonneuse très-dure produite sur les parois intérieures des cornues à gaz est très-propre à la confection des cônes employés dans cette expérience (*voy.* p. 85).

Digitized by Google

par Davy, au moyen d'une pile de 2000 couples. Arago ayant mesuré l'intensité de la lumière produite par une pile de 500 paires de 11 centimètres de côté, la trouva égale à celle de 300 bougies.

A la température ordinaire, l'oxygène et l'air paraissent sans action sur le carbone : on comprend ainsi la parfaite conservation de l'encre des anciens, qui consistait en noir de fumée délayé dans de l'eau gélatineuse. Cette encre est restée intacte dans plusieurs des manuscrits découverts à Herculanum.

Nous avons vu dans quelles conditions l'oxygène s'unit au carbone soit pour former de l'acide carbonique, CO^2, soit de l'oxyde de carbone, CO (*). Une des combinaisons du carbone avec l'oxygène les plus répandues dans l'organisme végétal, est l'acide oxalique $C^2O^3.HO$ ou 3HO, qu'on rencontre dans les tiges et dans les feuilles des plantes, combiné à la chaux, parfois à la potasse ou à la soude. Cet acide se prépare artificiellement en faisant agir, à chaud, l'acide azotique sur le sucre, l'amidon ou diverses autres substances organiques.

(*) La production de l'oxyde de carbone par suite d'une insuffisante quantité d'oxygène pendant la combustion, présente de graves dangers si ce gaz vénéneux se répand en partie dans l'air des habitations, outre des inconvénients sérieux relativement à l'économie du combustible : en effet, d'après les pouvoirs calorifiques admis par Péclet,

1 kil. de charbon brûlé avec assez d'air pour produire de l'acide carbonique développe une quantité de chaleur qui échauffe de 0° à 100° un poids d'eau de	71k,75
1 kil. de charbon brûlé avec la quantité d'air seulement capable de former l'oxyde de carbone n'échauffe à 100° que	13 ,86
La perte de chaleur est de 80 pour 100 ou pour 71,75 de	57k,89

Les résultats suivants admis par le même auteur, peuvent servir à calculer les effets de différents combustibles :

1 kil. hydrogène en brûlant échauffe de 0 à 100° un poids d'eau de.	347k,42
hydrogène protocarboné.	120 ,32
essence de térébenthine	108 ,36
huile d'olive	98 ,62
éther hydrique	94 ,30
houille	75
alcool	70 ,55
charbon de bois très-sec	70
coke (à 0,15 de cendres)	60
charbons de tourbe (variable suiv. la prop. de cendres)	58
bois desséché	36
tourbe sèche (1re qualité)	48

Silbermann et M. Fabre, par des déterminations plus récentes faites avec un très-grand soin, sont parvenus aux résultats suivants, représentant le nombre

Digitized by Google

Le soufre peut s'unir directement au carbone. L'action a lieu à la température rouge : elle produit le sulfure de carbone (ou acide sulfocarbonique), liquide dont nous indiquerons la fabrication et les applications nouvelles en traitant du soufre, du caoutchouc et de la gutta-percha.

L'eau est décomposée lorsqu'elle passe lentement en vapeur sur un excès de charbon chauffé à la température du rouge vif : il se produit alors un mélange gazeux d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, d'hydrogène, et peut-être d'hydrogène demi-carboné en proportions variables.

A froid, le charbon est sans action sur l'eau pure, mais il s'empare des matières colorantes organiques contenues dans l'eau, ainsi que des produits qui s'y développent par suite de la putréfaction des corps organisés. (*Voy.* l'épuration des eaux potables, p. 51 et 52.) Nous reviendrons sur ce sujet important en parlant de la désinfection des engrais et de la décoloration des sirops.

Les acides chlorique, bromique et iodique, décomposés par le charbon incandescent, laissent le chlore, le brôme ou l'iode à nu, et il se forme de l'acide carbonique.

L'acide sulfureux est décomposé à la température rouge par le charbon : il se produit du soufre, de l'oxyde de carbone et du sulfure de carbone.

L'acide sulfurique, en réagissant sur le charbon à la tempé-

---

de calories ou d'unités d'eau, en poids, élevés d'un degré pour l'unité du poids du combustible (1 gramme); en divisant ces nombres de calories par 100 on peut aisément comparer ces résultats avec ceux de la table de Péclet, ci-dessus.

Combustibles.	Calories.	Température des flammes.
Hydrogène 1 gr.	34462	3259°
Charbon de bois	8080	»
Charbon d'incrustation des cornues à gaz	8047,3	»
Graphite naturel	7796,6	»
Gaz oléfiant (C^4H^4)	11857	»
Alcool vinique (ou ordinaire) $C^4H^6O^2$	7183	»
Alcool méthylique (esprit de bois) $C^2H^4O^2$	5307	
Soufre fondu depuis longtemps et cristallisé	2220,9	2202
Sulfure de carbone (S^2)	3400,5	2415

(*Annales de chimie*, 3e série, t. XXXIV, p. 357.)

Voyez l'équivalent en carbone des différents bois comme combustibles (2e volume de cet ouvrage) et la valeur calorifique des différentes houilles d'après leur composition, par M. Regnauld et par M. de Marsilly, résultats publiés dans les *Annales de chimie*.

Digitized by Google

rature de 100° à 200°, fournit de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique.

L'acide azotique est décomposé par le charbon à une température peu élevée : il se forme du bioxyde d'azote, du protoxyde d'azote; de l'azote même est mis en liberté. La réaction est très-vive. Au rouge, on aurait de l'acide carbonique ou de l'oxyde de carbone et de l'azote.

Le protoxyde et le bioxyde d'azote sont décomposés par le charbon à la température rouge, le protoxyde bien plus aisément, car le charbon incandescent continue à brûler dans ce gaz, tandis qu'il s'éteint dans le bioxyde d'azote. Les produits, en tous cas, sont de l'azote et de l'acide carbonique (ou de l'oxyde de carbone si le charbon se trouve en excès).

Digitized by Google

HYDROGÈNES CARBONES ET CARBURES D'HYDROGÈNE.

1. COMPOSITION.—2. HYDROGÈNE PROTOCARBONÉ.—3. LAMPES DE SÛRETÉ.—4. LAMPES DE DAVY. — 5. HYDROGÈNE BICARBONÉ. — 6. CARBURES D'HYDROGÈNE.

1. Composition.

Les combinaisons entre l'hydrogène et le carbone, en différentes proportions, présentent un haut intérêt par leurs propriétés, leurs applications et par les circonstances naturelles de leur formation.

Nous verrons plus loin que plusieurs de ces composés gazeux ou volatils jouent un rôle important dans l'éclairage.

Aux températures ordinaires, deux combinaisons de l'hydrogène et du carbone sont gazeuses; un grand nombre d'autres sont liquides, plus ou moins consistantes ou solides. Les huiles volatiles (essences) de térébenthine, de roses et de citron; le naphte, le pétrole, le caoutchouc, la gutta-percha, la naphtaline renferment les deux éléments précités. On peut éliminer sous la forme d'eau par l'acide phosphorique l'oxygène de quelques essences, qui deviennent alors des carbures d'hydrogène. Voici la composition de plusieurs de ces carbures :

	ÉQUIVALENTS de carbone.	ÉQUIVALENTS d'hydrogène.
Hydrogène carboné	= 2	4
Hydrogène bicarboné	= 4	4
Bicarbure d'hydrogène	= 8	8

On remarque, dans cette série, deux composés, l'hydrogène bicarboné et le bicarbure d'hydrogène, qui ont la même composition; mais la condensation de leurs molécules diffère, leurs propriétés sont différentes aussi.

2. Hydrogène protocarboné.

Propriétés.—C'est un gaz incolore très-peu soluble dans l'eau; son poids spécifique est égal à 0,559. A l'approche d'un corps en combustion dans l'air, il brûle en développant une flamme douée

Digitized by Google

d'un faible pouvoir lumineux. Mêlé d'oxygène ou d'air dans des proportions convenables, il détone fortement par l'étincelle électrique, ou par le contact d'une flamme. Il se forme, par sa combustion, de l'eau et de l'acide carbonique.

Préparation. — On se procure aisément l'hydrogène carboné en décomposant par la chaleur l'acétate de soude, en présence d'un mélange pâteux de chaux en poudre et d'une solution concentrée de potasse caustique. L'opération se fait dans une cornue en verre.

Production naturelle. — Le gaz hydrogène carboné se produit dans les marais ou les eaux bourbeuses stagnantes, par la décomposition spontanée des matières organiques. Il suffit de remuer la vase pour faire dégager des bulles de gaz. On peut les recueillir au moyen de flacons renversés, remplis d'eau et munis de larges entonnoirs. Ces bulles sont un mélange d'oxygène, d'acide carbonique, d'azote et d'hydrogène protocarboné. On le purifie en absorbant l'acide carbonique au moyen de la potasse, et l'oxygène par le phosphore. Quant à l'azote, on en détermine la proportion en brûlant l'hydrogène et le carbone dans l'eudiomètre, avec un excès d'oxygène.

Le gaz hydrogène protocarboné se dégage en diverses autres circonstances. On a découvert des sources continuelles de ce gaz enflammé ou susceptible de l'être, et qui sont mises à profit pour la cuisson des briques, de la chaux, etc. En Italie, on en observe de semblables sur la pente septentrionale des Apennins, à Velleja, Pietramala, Barigazzo, etc. Le gaz s'exhale mêlé d'une matière boueuse contenant du sel marin. Ces sources singulières ne paraissent pas avoir de rapport avec les phénomènes volcaniques, car on en a rencontré dans des lieux très-éloignés des volcans : en France, par exemple, à Saint-Barthélemy, département de l'Isère; en Angleterre, près de Lancastre et de Bosely. Il existe de semblables sources, que l'on utilise parfois, en Chine, en Perse et au Mexique.

L'hydrogène carboné se rencontre en abondance dans les excavations de certaines mines de houille. Il se mêle à l'air atmosphérique des galeries; ces mélanges s'enflamment et peuvent détoner lorsque le mineur y pénètre avec une lumière. Il en est résulté souvent des accidents désastreux. On désigne ce phénomène sous le nom de *feu grisou*.

Digitized by Google

3. Lampes de sûreté.

Dangers, moyens de sûreté. — Les mineurs s'aperçoivent du danger en observant la flamme de leur lampe : elle offre à sa pointe un élargissement d'autant plus notable, et dont la couleur vire d'autant plus au bleu, que la proportion d'hydrogène carboné est plus forte. Lorsque le danger est imminent, ce gaz plus léger que l'air tendant toujours à s'élever, le plus sûr est de se coucher presque sur le ventre et de regagner dans cette position les parties aérées. Les effets dangereux de ces détonations tiennent surtout à la dilatation et à la contraction subites de l'air et de la vapeur d'eau formée pendant l'explosion. Il en résulte de vives impulsions de l'air, dont la rapidité est si grande, que les hommes placés sur son passage sont lancés avec violence et tués ou blessés par le choc contre le sol ou les parois latérales de la mine.

Deux méthodes, qui peuvent être simultanément employées, sont en usage pour prévenir ces accidents : l'une d'elles est fondée sur l'emploi des fourneaux d'aérage, qui établissent dans les galeries un courant d'air continuel; l'autre consiste dans l'emploi des *lampes de sûreté*, inventées en Angleterre par Davy, perfectionnées en Allemagne par Mulder, et en France par M. Combes. Ces lampes permettent de pénétrer sans danger dans le mélange détonant, car elles s'y éteignent sans l'enflammer (*voy.* la page suivante).

Les mines de houille, dites à *grisou*, fournissent en général une houille de bonne qualité, propre à la forge, collante, peu compacte et facile à briser. Le gaz inflammable qui s'en dégage s'y trouve tellement comprimé, qu'il fait éclater très-fréquemment les lamelles de houille, et qu'il sort par les fentes avec un léger bruissement. Quand la houille est recouverte d'eau, on voit le gaz se dégager en bulles nombreuses.

La houille fraîchement extraite de ces sortes de mines continue à émettre des gaz en telle abondance, qu'on peut l'enflammer à la superficie des tonnes, lorsque celles-ci arrivent au jour. On comprend donc que les éboulements augmentent le danger, puisqu'ils mettent en liberté un plus grand volume de gaz.

Le renouvellement de l'air, toujours utile, devient indispensable dans une mine sujette au grisou. Voici comment il s'effectue : la mine communique avec l'air extérieur par deux puits, à

Digitized by Google

l'ouverture supérieure de l'un desquels on dispose un fourneau surmonté d'une cheminée haute de 15 à 20 mètres. On allume du feu dans le fourneau, puis on ferme toutes les issues inférieures, afin que l'air échauffé et décomposé en partie s'élève par la cheminée et soit remplacé, tout entier, par un volume d'air correspondant, qui se précipite du dehors dans la mine par l'autre puits.

Afin d'éviter que le gaz inflammable, parvenant dans le fourneau, n'y prenne feu et ne propage l'inflammation dans la mine, on dispose dans le conduit qui fait communiquer le puits d'aérage avec le cendrier, des diaphragmes en toile métallique semblable à celle qu'on emploie pour les lampes de sûreté.

L'application d'un bon système d'aérage ne dispense pas de faire usage des lampes dont nous allons décrire les dispositions.

4. Lampes de Davy.

Le problème à résoudre pour la sécurité de l'éclairage des mines consistait à y porter la lumière sans produire l'inflammation du gaz. Davy, chargé de chercher ce moyen, fut conduit à rejeter l'emploi des corps phosphorescents et quelques autres procédés. Il s'occupa d'abord de déterminer expérimentalement l'inflammabilité des mélanges d'air et de gaz; il parvint aux résultats suivants, qui montrent les influences des différentes proportions d'air et de gaz inflammable, chaque mélange étant mis en contact avec une bougie allumée :

GAZ de la houille.	AIR.	
—	—	
1	2	Le mélange brûle sans détonation.
1	3	Id.
1	4	Id.
1	6	Il s'enflamme avec détonation légère.
1	7	Id. détonation plus forte.
1	8	Id. id.
1	9 à 10	Id. détonation décroissante.
1	15	Ne s'enflamme plus, la flamme de la bougie s'élargit.
1	16 à 30	Ne s'enflamme pas, l'élargissement s'amoindrit de plus en plus.

On voit que le mélange le plus détonant consisterait en 1 volume de gaz et 8 d'air, mais le calcul indique 10 d'air, représentant 2 d'oxygène, quantité capable de transformer 1 volume d'hydrogène protocarboné en eau et acide carbonique.

Davy a constaté, en outre, que l'on peut, sans produire d'inflammation, introduire dans ces mélanges soit un charbon rouge,

Digitized by Google

soit un morceau de fer rougi au feu. Le gaz des houillères est donc moins inflammable que les gaz oxyde de carbone, hydrogène bicarboné, hydrogène pur et acide sulfhydrique, qui prennent feu dans l'air au contact du fer ou du charbon chauffés au rouge (moyen employé dans les usines pour enflammer le gaz autour des obturateurs des cornues).

L'inflammation du gaz n'ayant pas lieu sans une température élevée, Davy pensa qu'on pourrait l'empêcher par le refroidissement : en effet, le mélange gazeux ne peut être allumé dans des tubes en métal de 4 millimètres de diamètre et de 68 millimètres de long; des plaques très-minces de métal, percées, offrant des trous d'un tiers de millimètre, arrêtent même la flamme. L'emploi d'une toile ou gaze métallique étant indiquée dès lors, la découverte des lampes de sûreté était faite.

Ainsi, dans une lanterne dont toutes les issues sont closes par une toile métallique très-serrée, le mélange détonant qui arrive dans la lanterne prend feu, mais la flamme ne peut se communiquer au dehors : elle s'éteint en passant entre les fils rapprochés qui, lui enlevant de la chaleur, abaissent sa température.

Une simple lampe à huile, dont la flamme est enveloppée par un tube en toile métallique, remplissait les principales conditions et fut longtemps en usage. On emploie maintenant des lampes qui éclairent mieux et présentent plus de garanties et de facilité dans leur manœuvre : leur flamme est au milieu d'un globe de verre épais; l'air n'y arrive et les produits de la combustion n'en sortent qu'en traversant une double épaisseur de fine toile métallique.

Si le platine en fil a été primitivement chauffé, sa température se maintient, s'accroît même, et suffit pour déterminer la détonation du mélange des gaz en proportions convenables. On voit donc que les toiles métalliques ne doivent pas être faites avec un métal quelconque : Davy a reconnu que le laiton et le fer sont les plus convenables; le platine, l'or et l'argent ne sauraient être employés sans inconvénients.

Lorsque le gaz hydrogène carboné forme le tiers du volume de l'air atmosphérique, la lampe s'éteint aussitôt, mais elle offre encore aux mineurs une nouvelle ressource, pourvu que l'on ait eu soin de placer au-dessus et autour de la mèche plusieurs fils de platine de $0^{mm},3$, contournés en hélice. Ces fils acquièrent et conservent une température élevée tant que la lampe brûle et consume du gaz hydrogène répandu dans l'air de la mine ; mais ce

Digitized by Google

gaz affluant sans cesse vient-il à former le tiers du volume de l'air et à éteindre la flamme de la lampe, le platine tout à coup paraît lumineux et répand une lueur suffisante pour guider les mineurs dans leur retraite.

5. Hydrogène bicarboné.

Propriétés. — L'hydrogène bicarboné (gaz oléfiant) représenté par la formule C^4H^4, est gazéiforme à la pression ordinaire, liquéfiable sous une pression de plusieurs atmosphères et du *froid* considérable produit par un bain contenant le mélange d'acide carbonique solide et d'éther; le liquide obtenu est incolore, très-fluide et doué d'un fort pouvoir réfringent. Le gaz hydrogène bicarboné est sans couleur, son odeur est empyreumatique; il est peu soluble dans l'eau; il éteint les corps en combustion et s'enflamme dans l'air au contact d'une bougie allumée, brûlant alors avec une flamme rougeâtre et fuligineuse. Sa densité est égale à 0,9784 ; 1 lit. pèse 1 gr. 270.

Une température rouge le décompose en charbon, qui se dépose, et en hydrogène protocarboné et hydrogène : propriété dont il est important de tenir compte dans la fabrication du gaz-light. Une série d'étincelles électriques, longtemps prolongée, sépare le charbon de l'hydrogène.

Mêlé d'un certain excès d'oxygène ou d'air, dans un vase clos, il détone par l'étincelle électrique, comme au contact d'un corps enflammé; il en résulte de l'eau et de l'acide carbonique. A l'air libre, mis en contact avec un corps enflammé, ce gaz brûle en développant une flamme très-lumineuse. Le soufre au rouge naissant en précipite le carbone et donne naissance à de l'acide sulfhydrique.

Caractères distinctifs.—L'hydrogène bicarboné est sans action sur les matières colorantes. Il joue cependant le rôle d'une base et neutralise les propriétés des acides forts (acides sulfurique, chlorhydrique, iodhydrique, acétique, etc.). Il peut former, avec la plupart d'entre eux, des combinaisons neutres, quoique riches en acide. On profite de cette propriété pour distinguer ce gaz, que l'acide sulfurique monohydraté absorbe, du gaz hydrogène protocarboné que le même acide n'absorbe pas. L'acide sulfurique est d'ailleurs le seul qui puisse se combiner ainsi directement avec le gaz oléfiant.

Préparation. — On emploie pour l'obtenir 1 partie en poids

Digitized by Google

d'alcool et 5 d'acide sulfurique concentré. L'alcool est introduit dans une cornue en verre, dont la contenance doit être double du volume du mélange, qui se boursoufle vers la fin de l'opération; on y ajoute peu à peu l'acide sulfurique en agitant, pour éviter un dégagement de chaleur trop brusque. On adapte au bec de la cornue un tube recourbé qui plonge dans l'eau et une solution de potasse de deux flacons de Woolf. La cornue est placée sur un fourneau; on la chauffe jusqu'à ce que le liquide soit en ébullition; alors l'hydrogène bicarboné se dégage et s'épure en traversant l'eau et la solution de potasse des deux flacons, et on le recueille dans des flacons renversés et pleins d'eau qu'il déplace. Le liquide résidu prend peu à peu une teinte brune; on doit en ce moment soustraire la cornue à l'action du feu.

Voici comment on se rend compte de la réaction : l'alcool peut être considéré comme s'il était formé de 2 équivalents d'eau et de 1 équivalent d'hydrogène bicarboné : l'acide sulfurique vers la température de 175 à 180° s'empare de l'eau et dégage l'hydrogène bicarboné (*), dans les premiers instants de l'opération. Peu à peu, à mesure que l'alcool se détruit, le point d'ébullition du mélange s'élève, et il arrive un moment où l'hydrogène bicarboné naissant décompose l'acide sulfurique, produit de l'eau, de l'acide sulfureux, de l'acide carbonique et un dépôt de charbon; le deuxième flacon contenant la solution de potasse retient les acides carbonique et sulfureux; un troisième flacon contenant de l'acide sulfurique concentré est utile pour retenir les vapeurs d'éther. Wölher a indiqué un moyen simple de prévenir le boursouflement vers la fin de l'opération; ce moyen consiste à mettre dans la cornue un peu de sable fin qui favorise et régularise le dégagement gazeux.

La décomposition au feu, en vase clos, de la houille et de diverses substances organiques et surtout des corps gras, produit du gaz hydrogène bicarboné mêlé de proportions variables d'hydrogène protocarboné, etc.

Applications.— Le gaz hydrogène bicarboné impur mêlé d'hydrogène protocarboné, de divers carbures d'hydrogène, etc.,

---

(*) Cette théorie très-simple n'est pas incontestable, car en faisant passer de la vapeur d'alcool anhydre dans un mélange d'acide sulfurique à 66° 100 et 30 d'eau chauffée à +165°, on obtient avec des vapeurs condensables d'eau et d'alcool de l'hydrogène carboné qui, mêlé d'un peu d'éther, se dégage en même temps que l'eau.

Digitized by Google

entre dans plusieurs gaz de l'éclairage (*voy.* à la fin du 2e volume l'*Éclairage et le Chauffage au gaz*).

6. Carbures d'hydrogène.

Propriétés. — Le carbure d'hydrogène découvert par M. Faraday, parmi les produits formant le gaz de l'éclairage, a la même composition que l'hydrogène bicarboné, avec des propriétés différentes. Il représente du gaz hydrogène bicarboné dont la condensation serait double.

Ce corps est liquide à — 18° C.; il est incolore; sa densité est de 0,627 : c'est le plus léger des liquides connus. Sous la pression ordinaire, il entre en ébullition à quelques degrés au-dessus de 0°, et produit un gaz incolore qu'on peut recueillir et conserver sur le mercure, et dont la densité est égale à 1,9264, c'est-à-dire double à peu près de celle du gaz hydrogène bicarboné.

Ce gaz ou cette vapeur est peu soluble dans l'eau ; très-soluble, au contraire, dans l'alcool, qui l'abandonne quand on l'étend d'eau : le gaz se dégage alors avec une vive effervescence. L'huile d'olive en dissout à peu près 6 fois son volume.

L'acide sulfurique en absorbe environ 100 fois son volume, avec production de chaleur et en se colorant en brun; mais il ne se forme pas d'acide sulfureux. En versant de l'eau dans cette solution acide, elle se trouble sans laisser dégager aucun gaz : il se forme une combinaison réelle entre l'acide et le carbure.

Au contact de l'air et d'un corps enflammé le carbure en vapeur prend feu, brûle avec une flamme brillante et se transforme en eau et en acide carbonique. Mêlé avec un excès d'oxygène, on le fait détoner au moyen d'une étincelle électrique. Chaque volume de vapeur en exige 6 d'oxygène et donne naissance à 4 volumes d'acide carbonique, 2 volumes d'oxygène étant employés à former de l'eau.

Préparation. — On obtient le carbure d'hydrogène (mêlé à l'hydrogène bicarboné) en décomposant les huiles, les graisses et, plus économiquement, la matière bitumineuse du schiste appelé *bog-head*, par la chaleur, dans la fabrication d'un gaz de l'éclairage.

Applications. — Plusieurs carbures d'hydrogène (hydrocarbures) restent en vapeur dans le gaz éclairant, et contribuent à

Digitized by Google

donner beaucoup d'éclat à sa flamme; mais si l'on vient à comprimer ce gaz sous 30 atmosphères de pression, comme on l'a fait dans les premiers essais d'éclairage au gaz portatif, ces composés se condensent en grande partie; on peut alors les extraire du récipient sous la forme liquide (*voy.* à la fin du 2e volume l'*Éclairage au gaz*) (*).

(*) On ne comprime plus maintenant le gaz portatif que sous une pression de 10 à 11 atmosphères.

Digitized by Google

OXYDE DE CARBONE.

1. ORIGINE, PROPRIÉTÉS, INCONVÉNIENTS ET DANGERS DE SA PRÉSENCE DANS L'AIR RESPIRABLE. — 2. PRÉPARATION. — 3. APPLICATIONS.

1. Origine, propriétés, inconvénients et dangers de sa présence dans l'air respirable.

Le gaz oxyde de carbone représenté par la formule CO est formé, en poids, de

Carbone. 1 équivalent	= 75	= 175, ou 1 équivalent d'oxyde de carbone.
Oxygène. 1 id.	= 100	

Ce gaz s'engendre toutes les fois que les charbons usuels incandescents sont brûlés par une quantité d'oxygène ou d'air insuffisante pour transformer le carbone en acide carbonique, ou, ce qui revient au même, lorsque l'acide carbonique, produit par la combustion des premières couches de charbon, rencontre dans le même foyer une masse plus ou moins épaisse de charbon incandescent, qu'il traverse en se chargeant d'une double dose de carbone. Cette deuxième dose, emportée ainsi sous la forme gazeuse, loin de dégager de la chaleur, en absorbe (*voy.* p. 93) et occasionne, par conséquent, une perte très-grande : 80 pour 100 de la chaleur totale que produirait la même quantité de combustible brûlée par une quantité d'oxygène suffisante pour produire de l'acide carbonique.

L'oxyde de carbone est resté gazéiforme à toutes les températures et sous les plus fortes pressions que l'on ait pu lui faire subir; il est incolore, sans odeur; son poids spécifique est de 0,967; l'eau à 0° en dissout environ 0,06 de son volume; il se dissout en grande proportion dans une solution de sous-chlorure de cuivre Cu^2Cl rendue ammoniacale (Regnauld); enflammé, il brûle dans l'air en produisant une belle flamme bleue caractéristique, mais très-peu éclairante : le résultat de cette combustion est du gaz acide carbonique, CO^2.

L'oxyde de carbone n'a aucune réaction acide ni alcaline; ce gaz, d'après les observations de M. Leblanc, exerce une action très-délétère sur l'économie animale, même lorsqu'on le respire mélangé en faibles proportions avec l'air atmosphérique. C'est

Digitized by Google

surtout à l'oxyde de carbone que l'on attribue les accidents rapidement graves pour les hommes, dans une chambre close où l'on brûle du charbon, et dont l'air ne peut se renouveler. Quelques centièmes de ce gaz dans l'air suffisent pour faire périr en peu de temps un animal qui respire ce mélange.

2. Préparation.

Les circonstances dans lesquelles l'oxyde de carbone se produit indiquent l'un des modes de préparation de ce gaz. Il suffit, en effet, de faire passer lentement de l'acide carbonique au travers de fragments de charbons contenus dans un tube de porcelaine chauffé au rouge : l'oxygène du gaz acide carbonique prend alors un deuxième équivalent de carbone, et passe à l'état d'oxyde de carbone :

$$CO^2 + C = C^2O^2 \text{ ou } 2CO.$$

On obtient le même résultat en chauffant au rouge vif, dans une cornue de grès, un mélange de carbonate de chaux et de charbon pulvérisé : l'acide carbonique qui se sépare du carbonate à cette température, rencontrant du charbon incandescent, se combine à un deuxième équivalent de carbone. Enfin on prépare plus facilement encore l'oxyde de carbone pur en décomposant à chaud, dans un ballon, l'acide oxalique cristallisé, $C^2O^3,3HO$, par six fois son poids d'acide sulfurique concentré : celui-ci dessèche d'abord l'acide oxalique cristallisé en lui enlevant 2 équivalents d'eau; mais on ne peut enlever le troisième équivalent sans déterminer la décomposition entière de l'acide oxalique, qui se transforme ainsi en eau, acide carbonique et oxyde de carbone :

$$C^2O^3,3HO = 2HO + CO^2 + CO + HO.$$

Dans les trois cas, le gaz est conduit par un tube recourbé sous une cloche. On élimine l'acide carbonique qui accompagne l'oxyde de carbone, en agitant le mélange gazeux avec une solution de soude ou de potasse.

3. Applications.

Une des plus utiles préparations de ce gaz, indiquée par Ebelmen, consiste à l'obtenir par le traitement des houilles ter-

Digitized by Google

reuses trop pauvres en charbon, et trop irrégulières dans leur composition pour être employées directement dans les divers foyers des fabriques. On comprend que de pareils charbons, brûlés sous l'influence d'un courant d'air traversant un excès de combustible dans des fourneaux (*), produisent du gaz oxyde de carbone, d'une composition constante, facile à diriger et à distribuer sous une pression fixe, à l'aide de tuyaux et de robinets, dans les divers locaux, sous des chaudières, etc.; ce gaz, enflammé partout où l'on veut utiliser la chaleur de sa combustion, produit des effets réguliers applicables à un grand nombre d'industries.

Depuis quelques années, M. Siemens a construit des fours spéciaux en vue de produire avec des houilles lignites, coke ordinaire ou de mauvaise nature ou à bas prix en certaines localités, du gaz oxyde de carbone, dirigé à la rencontre des courants d'air échauffés dans deux massifs de maçonnerie à claire-voie, où, par des jeux de registres, on fait alternativement descendre l'excès de flamme qui a servi au chauffage, puis monter l'air destiné à brûler le gaz.

Les longues flammes ainsi développées s'appliquent avec succès dans différentes usines, notamment les verreries, cristalleries, fabriques de gaz d'éclairage, etc.

Les observations de M. Le Play et d'Ebelmen ont établi le rôle de l'oxyde de carbone comme agent réducteur dans les hauts fourneaux où il amène le fer oxydé à l'état métallique. M. Gillard essaye d'appliquer le même gaz à réduire le fer qu'il a fait d'abord servir à décomposer l'eau pour en extraire l'hydrogène (*voy.* à la fin du 2e volume l'*Éclairage au gaz*) (**).

M. F. Leblanc a fait remarquer que le protochlorure de cuivre ammoniacal ne peut servir à doser l'oxyde de carbone contenu dans le gaz d'éclairage, parce qu'il absorbe le gaz oléfiant et plusieurs hydrocarbures; que cependant ce réactif peut être employé avec succès dans l'analyse de certains mélanges gazeux,

---

(*) Agent réducteur de l'oxyde de fer, l'oxyde de carbone cependant oxyde rapidement le potassium et le sodium lorsque la température n'est ni très-haute ni très-basse (*voy.* plus loin la fabrication du sodium et de l'ALUMINIUM).

(**) On peut faire l'analyse de l'oxyde de carbone en brûlant dans un tube courbe ce gaz par le bioxyde de cuivre CuO, chauffé au rouge; l'acide carbonique est ensuite absorbé par la potasse hydratée, et la diminution de volume indique le volume d'oxyde de carbone brûlé.

Digitized by Google

qu'ainsi on absorbe successivement l'acide carbonique par la potasse, l'oxygène par l'acide pyrogallique, l'oxyde de carbone par le protochlorure du cuivre ammoniacal; que s'il reste de l'hydrogène et de l'azote, on les détermine par la détonation à l'aide d'une addition d'oxygène et d'une étincelle électrique.

Digitized by Google

SOUFRE.

1. CONSOMMATION DU SOUFRE EN FRANCE. — 2. ÉTAT NATUREL. — 3. PROPRIÉTÉS. — 4. PROCÉDÉ POUR RECONNAÎTRE LES HUILES DES GRAINES DE CRUCIFÈRES. — 5. EXTRACTION. — 6. RAFFINAGE. — 7. SOUFRE EN CANONS. — 8. FLEURS DE SOUFRE ET APPLICATIONS DU SOUFRE RAFFINÉ. — 9. EXTRACTION DU SOUFRE DES PYRITES. — 10. APPLICATIONS. — 11. SOUFRAGE DE LA VIGNE.

1. Consommation du soufre en France.

La grande consommation du soufre dans les arts chimiques date de la fondation même de ces industries en France, et de leur propagation chez les nations étrangères. Or, le soufre étant la base de la fabrication de l'acide sulfurique, à l'aide duquel on prépare presque tous les autres acides commerciaux, les sulfates, et la soude, base alcaline la plus usuelle, on peut dire que la consommation du soufre, au delà des quantités destinées aux anciens usages, donne la mesure de l'état ou de l'importance de la chimie industrielle chez les peuples.

On verra quels ont été, sous ce rapport, les progrès effectués en France, en comparant la consommation du soufre à diverses époques.

Le tableau ci-après montre la progression rapide depuis 1792 de nos industries chimiques, qui elles-mêmes peuvent être considérées comme offrant la mesure de toutes les industries manufacturières : car il en est bien peu parmi celles-ci qui n'empruntent le secours des produits ou des applications de la chimie.

En 1792, on pouvait évaluer la consommation du soufre d'après les quantités indispensables à la préparation de la poudre de guerre, de chasse, de mines et des feux d'artifice, à la fabrication des allumettes et des mèches soufrées, enfin aux usages de la pharmacie et aux scellements dans les constructions.

Depuis cette époque, nos états de douane fournissent des données bien plus exactes ; nous leur emprunterons les chiffres suivants que nous compléterons pour 1863, en y ajoutant les quantités de soufre représentées par les pyrites employées tous les

Digitized by Google

ans, depuis 1862, à fabriquer environ les 0,85 de l'acide sulfurique annuellement consommé chez nous.

CONSOMMATION ANNUELLE DU SOUFRE BRUT EN FRANCE.

1792.....	5 600 000 kil.	1859.....	51 539 578 kil.
1830.....	12 900 000	1863.....	69 460 111
1842 à 1846.....	26 600 000		

comprenant, cette dernière année, 17 000 000 kil. de soufre, équivalent des 42 500 000 kil. de pyrites brûlées pour fabriquer 50 000 000 d'acide sulfurique.

L'exportation du soufre en 1863 ne se composait que de 1 042 734 kilogr. à l'état brut; les produits du raffinage exportés comprenaient 2 278 152 kilogr. de *soufre en canons* et 2 461 199 kilogr. de fleur de soufre.

2. État naturel.

Le soufre se rencontre abondamment dans la nature sous divers états : combiné aux métaux, il constitue les différents sulfures et des minerais exploitables; uni à l'oxygène et aux bases, il forme des sulfates répandus dans plusieurs terrains et dans la plupart des sols cultivés; les matières neutres azotées (l'albumine, la fibrine, la caséine, de l'organisme des deux règnes, les poils et l'épiderme des animaux, la matière cornée) en renferment des quantités appréciables, tandis que la soie, la peau, les tendons, la gélatine n'en renferment pas (*). Les huiles des graines de crucifères (*colza*, *navette*, cameline, moutarde, etc.) contiennent à l'état normal du soufre que l'on reconnaît par les moyens précités. Les huiles d'*œillette* (pavots), de noix, de sésame, d'arachide n'en renfermant pas, ne donnent pas lieu aux mêmes réactions.

On rencontre à l'état natif, dans les produits volcaniques, du soufre cristallisé ou amorphe, pur ou mêlé avec des substances étrangères. Son principal gisement le présente en amas irréguliers dans des marnes bitumineuses, des couches de gypse et de

(*) Le corps de l'homme représente, en moyenne, 11 kilogr. de substance organique sèche, renfermant presque 1 centième de ce poids ou 100 gr. de soufre. On reconnaît la présence du soufre dans la laine, la corne, l'albumine, la fibrine, etc., par la calcination avec la soude caustique pure : on obtient un résidu charbonneux que l'on traite par l'eau, puis dans la solution filtrée on verse quelques gouttes de nitroprussiate de soude qui produit une coloration rouge avec les sulfures alcalins. La soie et la gélatine ne contenant pas de soufre, ne donnent pas lieu à cette coloration.

Digitized by Google

calcaire de la formation crayeuse. Les plus grandes exploitations ont lieu sur ce gisement en Sicile. On exploite à la cordillère centrale des Andes un gisement de soufre placé dans un schiste micacé (au Quindia, Nueva Grenada). On a récemment mis en exploitation en France un minerai, près d'Apt, Vaucluse (*). Le soufre se rencontre à la Réunion, à la Guadeloupe. Il existe en Chine des mines abondantes de soufre, mais leur exploitation est encore très-restreinte, de même que les industries chimiques dans le *céleste Empire*. Le soufre se dépose journellement dans les terres et pierres poreuses, où l'hydrogène sulfuré (acide sulfhydrique) est décomposé ou brûlé par l'oxygène de l'air. Il se produit, dans cette oxydation, de l'eau et de l'acide sulfureux : 1 équivalent de celui-ci, réagissant sur 2 équivalents d'acide sulfhydrique, donne naissance à de l'eau et isole le soufre :

$$2HS + SO^2 = 2HO + 3S.$$

C'est ainsi que le soufre se dépose dans les terrains humides que les *fumaroles* traversent, notamment autour des *lagonis* à acide borique de la Toscane. L'influence de l'oxygène contenu dans l'air, s'exerçant au milieu des tissus humides, peut aussi brûler l'hydrogène sulfuré, en produisant de l'acide sulfurique et de l'eau, ramenant ainsi sur le sol le soufre que la putréfaction exhale dans l'atmosphère sous forme de gaz hydrogéné (Dumas). On a trouvé du soufre natif en cristaux ou en masses informes, translucides ou opaques, dans les terrains secondaires, intermédiaires, et parmi les roches primitives. Ce corps simple, utile à la constitution des êtres organisés, est donc contemporain des premiers âges du monde; il se rencontre dans toute l'épaisseur de la croûte du globe.

3. Propriétés.

Voici les principales propriétés physiques et chimiques du soufre, qu'il importe de connaître, en vue des procédés d'extraction et de raffinage que nous allons décrire.

Le soufre est un corps simple, son poids équivalent est repré-

(*) Ce minerai contient de 0,25 à 40 de soufre. Trituré en poudre fine, on le vend pour traiter les vignes envahies par l'oïdium. La gangue se compose d'argile, de carbonate et sulfate de chaux. Une partie de ce minerai soumis à la distillation donne, soit de la fleur de soufre, soit du soufre raffiné en canons (*voy.* p. 137 les procédés de raffinage du soufre).

Digitized by Google

senté par 200. A la température ordinaire, le soufre est solide, cassant, d'une couleur jaune citrine; il répand une odeur faible (*) mais caractéristique; son poids spécifique est 2,080, l'eau pesant 1,000; il est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité, fusible vers 113,5° C (**); il augmente de volume par la fusion; si on le chauffe davantage, sa fluidité se maintient jusqu'à 150°; passé ce terme, elle diminue sensiblement, sa couleur se fonce et devient de plus en plus orangée, rougeâtre et brune; sa viscosité s'accroît aussi avec l'élévation de la température. Il est pâteux et consistant à 200°, il reprend par degrés au delà de ce terme une fluidité nouvelle; lorsqu'il est chauffé de 350 à 400°, si on le jette en un mince filet dans un grand volume d'eau froide, il devient mou et garde quelque temps une ductilité et une élasticité notables. Sa densité est alors de 1920, une partie de ce soufre *trempé* est devenu insoluble dans le sulfure de carbone : il reprend sa solubilité et sa densité primitives après une fusion de 113 à 120°. Le soufre porté vivement à l'ébullition au contact de $\frac{1}{3000}$ de son poids de graisse, puis lentement refroidi, donne des cristaux prismatiques rouges. Si, au lieu de le laisser refroidir, on le verse en un mince filet dans un grand volume d'eau froide, il produit du soufre mou rouge foncé. Cette coloration serait due à la substance étrangère et non à une modification allotropique (Mitscherlich). Chauffé à 448°, sa température d'ébullition au thermomètre électrique = 448,2 (Becquerel); par le pyromètre à air = 447,3 (Regnauld), le soufre entre en ébullition et se distille sans résidu, s'il est pur; sa vapeur pèse 6,654, lorsqu'on prend sa densité à 500° (Dumas), et 2,218 lorsque cette densité est prise à la température de 1,000 degrés (Bineau), l'air atmosphérique pesant 1. Le soufre se combine au carbone à une température élevée. Dans la nature, le soufre cristallisé se présente sous forme d'octaèdre droit, à base rhombe, transparent, à cassure vitreuse conchoïde.

Lorsqu'on laisse refroidir lentement du soufre fondu, on peut voir vers 113° se former des prismes aiguillés, qui se dirigent perpendiculairement aux parois du vase et se superposent jusqu'à

(*) Cette odeur *sui generis* prend une intensité remarquable dans les magasins clos où se trouvent accumulés de volumineux tas de soufre *brut*.

(**) Suivant M. Brodie, le soufre récemment fondu au-dessus de 120° et refroidi, varie dans sa fusibilité de 111 à 118°. Le soufre cristallisé en octaèdres dans le sulfure de carbone, se fond à 114,5. Enfin chauffé longtemps de 100 à 114,5, il est fusible seulement à 120°.

Digitized by Google

ce que tout le liquide soit solidifié. Les cristaux obtenus ainsi dans le soufre fondu sont des prismes obliques à base rhombe.

Jusque vers 1850 on n'admettait guère que le sulfure de carbone comme dissolvant du soufre, et l'on avait observé qu'il cristallisait en octaèdres par l'évaporation de ce dissolvant semblable au soufre cristallisé natif. J'ai reconnu alors que divers liquides peuvent aussi dissoudre des proportions notables de soufre, beaucoup plus à chaud qu'à froid. Voici les principaux résultats de mes expériences à cet égard :

100 PARTIES DES LIQUIDES CI-DESSOUS :	DISSOLVENT SOUFRE EN POIDS	
	à la température de l'ébullition.	à froid, (+ 16°).
Sulfure de carbone (*)	73,46	38,70
Essence légère de goudron de houille	26,98	1,51
Benzine	17,04	1,79
Essence de térébenthine	16,16	1,30
Naphte	10,56	2,77
Acide phénique (**) ($C^{12}H^5O_2HO$) à + 100°	5°,47	à 35° 0,66
Éther pur	0,54	0,18
Alcool anhydre	0,42	0,12

J'ai reconnu qu'une solution bouillante de benzine saturée de soufre laisse en refroidissant cristalliser le soufre d'abord sous formes de prismes allongés, puis ensuite sous formes d'octaèdres qui se superposent à l'extrémité des prismes.

La solubilité du soufre dans les huiles grasses (indiquée p. 109 de la 3e édition) a été appliquée avec succès en Angleterre par Daine, pour imprégner et conserver les enduits de plâtre et

(*) J'ai constaté un phénomène curieux résultant de la différence de solubilité du soufre dans le sulfure de carbone et l'éther : si l'on mélange rapidement et qu'on laisse en repos dans un tube ayant 1c,25 de diamètre 1 centimètre cube de solution saturée de soufre dans le sulfure de carbone avec 5 centim. cubes d'éther, le précipité de soufre cristallin en groupes irradiés de prismes très-fins occupera un volume d'environ 2,5 centimètres cubes.

Si l'on substituait à l'éther de l'alcool, en opérant de même, le volume du précipité serait dix fois moindre ou occuperait seulement un volume de 0cc,25 : les cristaux formés dans ce cas étant plus gros et plus courts.

Suivant M. Ch. Deville, le soufre octaédrique naturel se dissout en totalité dans le sulfure de carbone. Toutes les autres variétés laissent un résidu.

(**) La solution saturée de soufre à + 35° étendue de 4 volumes d'alcool reste limpide. Si l'on ajoute 4 volumes d'eau elle se trouble, puis en deux ou trois jours il s'y forme des cristaux prismatiques. En passant de + 100° à + 35, la solution dans l'acide phénique, saturée de soufre, laisse déposer des cristaux prismatiques que l'on décolore et que l'on débarrasse d'acide phénique par l'alcool.

Digitized by Google

les pierres de construction, en employant l'huile de lin. A la température de 140° cette huile peut dissoudre 90 pour 1000 de son poids de soufre : elle en retient 9 après son refroidissement à + 15°, qui laisse déposer une partie du soufre sous la forme de prismes aiguillés, puis de petits octaèdres, si l'on opère sur 1 litre de liquide de manière à ce que la température s'abaisse lentement. L'huile qui contient cette faible dose de soufre dégage une odeur spéciale dépendante d'un composé sulfuré rendu sensible en suspendant pendant 24 heures un papier imprégné d'acétate de plomb au-dessus de la surface du liquide que contient par exemple un flacon d'un litre.

A + 120° l'huile dissout 0,050 de soufre, il en reste 0,0065 à + 15° et autant à 0°.

4. Procédé pour reconnaître les huiles des graines de crucifères et leurs mélanges.

Certaines huiles, celles notamment des crucifères (de colza, navette, cameline, moutarde, etc.), contiennent du soufre naturellement. On en reconnaît la présence en faisant bouillir 25 grammes d'huile avec une solution aqueuse de 2 grammes de potasse caustique dans 20 grammes d'eau : si l'on jette le mélange dans un filtre mouillé, la solution aqueuse filtrée teindra en noir un papier imprégné d'acétate de plomb ou d'azotate d'argent; ce liquide, traité par un excès d'acide sulfurique ou chlorhydrique, donnerait lieu à un dégagement d'acide sulfhydrique facile à reconnaître et à doser; les huiles de lin, de pavots (œillette), de noix, de sésame, d'arachide, qui ne renferment pas de soufre, ne produisent rien de semblable. Si l'on fait l'expérience dans une capsule d'argent, la coloration brune du vase est immédiate et permet de reconnaître le mélange d'un centième d'huile de crucifères dans les autres huiles.

D'après M. Berthelot, toutes les formes du soufre se réduisent à deux états essentiels : 1° le soufre électropositif, amorphe, insoluble dans les différents réactifs; 2° le soufre électronégatif ou soufre octaédrique (et la variété prismatique) soluble dans les liquides ci-dessus; ce deuxième état est le plus stable.

Si l'on plonge dans 1000 parties d'éther anhydre une lanière de caoutchouc *vulcanisé* contenant un excès de soufre non combiné, qui représente 10 à 15 de soufre pour 100 de caoutchouc, on remarquera au bout de quelques jours qu'une partie du

Digitized by Google

soufre extrait par ce dissolvant (s'il n'est en quantité trop grande) de l'intérieur de la lanière de caoutchouc vient se déposer à la superficie sous formes de cristaux octaédriques.

A la température de 250° (*) le soufre, s'il est en contact avec l'air, s'enflamme et brûle en répandant une lueur bleuâtre. Le produit de cette combustion, ou combinaison vive du soufre avec l'oxygène, est l'acide sulfureux contenant des traces d'acide sulfurique, et parfois des acides hyposulfurique et hyposulfureux (**). L'azote de l'air reste mêlé avec ces composés, sans avoir lui-même pris part à la réaction.

J'ai observé une singulière propriété du soufre, qui se manifeste lorsqu'on le chauffe en contact avec le caoutchouc à la température de 135 à 160° : en même temps que le soufre se combine avec le caoutchouc, il se produit de l'acide sulfhydrique, le soufre en absorbe à cette température une quantité notable. La plus grande partie se dégage pendant le refroidissement et la cristallisation du soufre, le gaz traversant le soufre est bientôt emprisonné entre les cristaux et augmente le volume de la masse.

Dans cette curieuse expérience on peut donc obtenir une augmentation apparente du volume total; mais elle n'est due qu'à l'interposition des bulles gazeuzes, offrant des cavités nombreuses lorsqu'on vient à rompre le soufre solidifié.

Le soufre projeté liquide très-chaud ou à l'état de vapeur sur

---

(*) D'après l'observation de M. Violette, que j'ai vérifiée, c'est seulement en effet à 250° que le soufre s'enflamme spontanément à l'air, et non à 150°, comme on l'avait indiqué avant lui.

(**) Autrefois on connaissait seulement deux acides formés par le soufre uni à l'oxygène : l'acide sulfureux et l'acide sulfurique. On sait maintenant que, suivant les proportions des parties constituantes, le soufre et l'oxygène peuvent former les sept acides différents indiqués ci-dessous :

Acide sulfurique....	SO^3 dont le poids équiv.		200 + 300 = 500
» hyposulfurique (ou dithionique).	S^2O^5	»	400 + 500 = 900
» sulfureux.....	SO^2	»	200 + 200 = 400
» hyposulfurique monosulfuré (ou trithionique).....	S^3O^5	»	600 + 500 = 1100
» hyposulfurique bisulfuré (ou tetrathionique).....	S^4O^5	»	800 + 500 = 1300
» hyposulfurique trisulfuré (ou pentathionique.....	S^5O^5	»	1000 + 500 = 1500
» hyposulfureux.....	S^2O^2	»	400 + 200 = 600

Les équivalents 500, 900, 400, 1100, 1300, 1500 et 600 indiquent les quantités en poids de chacun de ces acides, qui se combinent avec une quantité constante de base pour constituer un sel neutre. Nous étudierons les propriétés, préparations, usages des acides sulfureux et sulfurique, les seuls de cette série qui soient employés dans les arts industriels.

Digitized by Google

un corps très-froid, éprouve une sorte de trempe analogue à celle que produit le soufre mou (*) et qui modifie pendant quelque temps ses propriétés en le rendant partiellement insoluble dans le sulfure de carbone.

On peut lui rendre promptement ses propriétés ordinaires ou le ramener à l'état normal en le chauffant à 100° par la vapeur d'eau.

D'après les dernières recherches expérimentales jointes aux anciennes observations entreprises sur le soufre, on admet six états distincts de ce corps : 1° le soufre jaune prismatique ; 2° le soufre jaune octaédrique ; 3° le soufre jaune amorphe insoluble dans le sulfure de carbone ; 4° le soufre rouge insoluble dans le même réactif ; 5° le soufre rouge soluble ; 6° le soufre noir mou visqueux qui est insoluble dans le sulfure de carbone (**).

Je rappellerai enfin une autre propriété du soufre (indiquée dans les éditions précédentes) qui paraît jouer un rôle important dans la guérison de la vigne par la fleur de soufre : le soufre très-divisé jeté sur une surface chauffée de 45 à 100° répand des va-

---

(*) Le *soufre mou* retient une quantité de chaleur latente qu'on rend sensible en l'immergeant dans l'eau à 100° : changeant alors d'état pour devenir *soufre dur*, il se contracte et abandonne assez de chaleur pour déterminer l'ébullition de l'eau.

(**) C'est en chauffant le soufre plusieurs fois à 300° et le refroidissant chaque fois brusquement dans l'eau, qu'on lui fait prendre une coloration de plus en plus intense : devenu rouge brun après six opérations, il se fond en un liquide rouge. Sa dissolution dans le sulfure de carbone donne par évaporation des octaèdres jaunes, puis des cristaux rougeâtres laissant une masse visqueuse rouge foncée incristallisable directement.

Si on épuise successivement le soufre rouge brun ci-dessus par le sulfure de carbone, il reste un résidu insoluble de 0,33 environ, mélange de soufre jaune et de soufre noir. Chauffé à 108° il se prend en masse brune donnant dans le sulfure de carbone un résidu insoluble ; celui-ci chauffé quelque temps à 100° laisse encore dissoudre une partie par le sulfure de carbone ; le résidu insoluble plus brun chauffé à 300° et brusquement refroidi devient noir, visqueux, et se peut étirer en fils ; chauffé à l'ébullition il conserve sa couleur ; mais par la distillation il donne du soufre jaune ordinaire, reprenant ainsi son état primitif.

Le soufre noir longtemps chauffé à 130° peut se dissoudre ensuite dans le sulfure de carbone ; la solution dépose successivement des cristaux jaunes, puis de plus en plus rouge elle devient épaisse, visqueuse, durcit très-graduellement et produit le soufre rouge compacte qui ne se dissout plus dans le sulfure du carbone. Chauffé longtemps à 100° il revient à l'état de soufre jaune soluble.

Tous ces états du soufre sont compris entre les deux limites du soufre électronégatif (dans sa combinaison avec les métaux) et du soufre électropositif (dans sa combinaison avec l'oxygène, le chlore, le brôme). Précipité par l'eau du chlorure de soufre, puis lavé par le sulfure de carbone, le soufre amorphe

Digitized by Google

peurs sensibles, et peut être entraîné dans l'air à l'état d'une extrême division.

L'expérience est facile à répéter en mettant en une couche mince, de la fleur de soufre sur une assiette chauffée par la vapeur d'eau, et recouvrant avec un large entonnoir : on voit bientôt les parois internes de celui-ci se ternir par une fine poussière, à laquelle on reconnaît sans peine les propriétés caractéristiques du soufre (*). Le soufre en brûlant développe une puissance calorifique représentée par 2220 caloriées ou moindre que le tiers de ce que produisent le charbon de bois et même la houille.

5. Extraction.

La plus grande partie du soufre employé dans les arts est tirée des mélanges terreux que l'on trouve aux environs des volcans, des solfatares et dans les anciens cratères des volcans *éteints*; souvent en amas parmi les marnes bitumineuses, les couches de

---

est insoluble, mais redevient électronégatif et soluble par un contact prolongé avec le sulfure de carbone.

Entre les deux états du soufre cristallisable et du soufre amorphe l'action dissolvante du sulfure de carbone sur le premier n'est pas la seule différence; la réaction de l'acide azotique est aussi remarquable : à la même température de 100° elle est très-vive sur le soufre amorphe et signalée par le dégagement d'abondantes vapeurs rutilantes, tandis qu'elle ne se manifeste point dans le même temps sur le soufre cristallisable.

Serait-ce un indice d'une efficacité plus grande contre l'oïdium qui attaque la vigne? Il serait utile de s'en assurer par l'expérience; déjà j'ai reconnu que dans l'effet de coloration brune des raisins soufrés, sous l'influence d'une forte insolation, il y a production d'acide sulfurique qui sans doute réagit énergiquement sur la végétation parasite.

L'effet si utile, dans ce cas, de la fleur de soufre serait ainsi expliqué; son application a dû concourir à l'extension de la consommation du soufre en France, qui s'est élevée, en 1857, à 53 539 656 kil., pour redescendre à 35 822 787 kil. en 1858, alors que l'on a moins soufré les vignobles.

En traitant la fleur de soufre ordinaire par le sulfure de carbone, le soufre cristallisé se dissout, tandis que le soufre amorphe demeure non dissous. Ce dernier se présente sous le microscope en globules sphériques, opaques, réunis la plupart en chapelets.

J'ai remarqué une réaction singulière qui se passe lorsqu'on immerge ces globules pendant quelques heures dans l'alcool anhydre, même à froid : ils changent de forme, deviennent ovoïdes, irréguliers, diaphanes : desséchés, ils se trouvent changés en soufre cristallisable, soluble directement dans le sulfure de carbone.

(*) Il suffit de rassembler cette fine poussière avec une petite quantité d'une solution de soude ou de potasse caustique, de faire bouillir le liquide trouble qui alors dégagera de l'hydrogène sulfuré en le saturant par un excès d'acide sulfurique ou chlorhydrique.

Digitized by Google

sulfate et carbonates de chaux de la formation crayeuse; les plus importantes exploitations (celles de la Sicile) se trouvent sur ce gisement.

Les principales exploitations se trouvent dans les provinces de Caltanizetta, Catane, Girgenti et Palerme. Jusqu'ici le mauvais état des routes (*), le manque de capitaux, d'un bon système d'exploitation des mines et d'élimination de la gangue, n'ont pas permis d'obtenir assez économiquement, ni en assez grande quantité les produits de ces riches gisements. Mais l'insuffisance même et la cherté relative du soufre ayant suscité une concurrence redoutable dans l'emploi des pyrites, on a dû s'occuper des moyens d'améliorer les exploitations de la Sicile. Nous indiquerons brièvement ici l'état des choses dans cette contrée, les premiers perfectionnements introduits et quelques innovations projetées dans le même but. L'exploitation des *minières* est encore fort arriérée et sans règles certaines; on n'y pratique pas les méthodes de boisage, de fonçage des puits ni d'épuisement économique des eaux; le terrain est creusé en galeries (de 1 mètre 50 à 1 mètre 75 de haut et 1 mètre à 1 mètre 50 de largeur) auxquelles on arrive par des gradins ou escaliers de 50 à 100 marches (scale) que descendent et remontent très-péniblement des enfants (*caruzzi*) de 7 à 16 ans (les plus nombreux ont de 12 à 14 ans), exposés à de continuels dangers (**); ils exécutent ainsi un travail très-pénible et insalubre pour aller chercher dans des paniers (ou des sacs pour les menus fragments) le minerai abattu au pic par les ouvriers (*picconieri*). La profondeur des mines en exploitation est d'environ 19 à 20 mètres.

Jusqu'en 1851 le traitement du minerai en roche s'effectuait dans des fourneaux ouverts, dits *calcarelles*, contenant environ 2 mètres cubes ou de 4000 à 4500 kilos, au moyen d'une sorte de haut fourneau, four coulant ou vase conique en briques ou pierres dures E (fig. 11). Au fond de ce fourneau, on allumait le soufre impur, et l'on ajoutait successivement les fragments de minerai qui, brûlant à la surface, laissaient couler le soufre fondu par la chaleur de la combustion. Des ouvreaux *f*, *f*, *f*, à différentes hauteurs, fournissaient l'air utile à cette combustion

(*) Les transports se font en général à dos de mulet, sauf sur quelques routes praticables pour les charrettes.

(**) Les dangers sont encore plus imminents toutes les fois que l'on fait usage de la poudre en vue de hâter le travail de l'abatage.

Digitized by Google

superficielle, tandis que le soufre en excès, s'écoulant au-dessous, sortait à la partie inférieure du fourneau par un ajutage *g*, reçu dans des vases en bois ou en tôle *h*, où il se solidifiait. Alors la végétation aux alentours était détruite par les continuelles émanations d'acide sulfureux qui rendaient très-insalubres les habitations à plusieurs centaines de mètres. Afin d'amoindrir ces graves inconvénients, le *brûlage* fut interdit depuis le mois de juillet jusqu'en décembre.

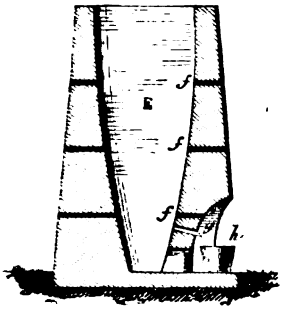


Fig 11.

Après diverses tentatives faites en vue d'éviter les plus fortes déperditions, on a généralement adopté l'usage des fours circulaires et peu élevés, dont les dimensions agrandies varient, pour les plus petits, de 50 à 80 casse (100 à 160 mètres cubes); les plus grands sont les meilleurs, leur contenance de 400 à 500 casse correspond à 800 et 1000 mètres. Les fours de 800 mètres cubes ont un diamètre de 20 mètres, établis sur une sole en pente fortement battue; leur mur d'enceinte a de 1 mètre 5 à 2 mètres de hauteur; à la partie antérieure la plus déclive, est pratiquée une embrasure de 1 mètre à 1 mètre 5 de hauteur, dite *la morte*, où se pratique les coulées, et devant laquelle est un avant-corps pour le soutirage. On charge le four en disposant au bas de grosses pierres calcaires en pieds droits et toutes sèches, laissant de larges interstices; on accumule ensuite les morceaux de gangue en ménageant toujours des intervalles suffisants, on continue la charge qui doit remplir le four et s'élever en un cône tronqué, ayant en hauteur du cinquième au quart du diamètre, que l'on recouvre avec le minerai en menus morceaux (*pantume*), puis avec de la matière terreuse sèche, formant la *chemise*, d'une épaisseur seulement suffisante pour empêcher les fuites de gaz sulfureux. On bouche alors l'embrasure ou la *morte* avec du limon argileux, enduit de plâtre. Alors on introduit dans les vides de la partie supérieure du tas conique de petits paquets d'herbes sèches soufrées et allumées, au-dessus desquelles on place des fragments de minerai; au bout de quelques minutes on recouvre ces portions de terre sèche semblable à celle formant la chemise, de façon à retenir la fumée ou, du moins, à modérer son issue. Au bout de six à dix jours, suivant les dimensions du four, on

Digitized by Google

perce la morte pour laisser écouler le soufre (s'il ne venait pas encore de soufre liquide on boucherait le trou), le coulage s'effectue dans des petits baquets en bois mouillé (*gravite*), que l'on remplit successivement. Lorsque l'écoulement s'arrête, on pratique un trou au-dessous du premier. Ce soutirage dure de six à quinze jours, suivant la capacité du four chargé de minerai.

Les 200 mines exploitées dans les solfatares de la Sicile occupent 5000 *picconieri* et 10 000 enfants (*caruzzi*). Les mines de Lercara, dont la production est de 200 000 cantare (*), occupent 1000 caruzzi; les rendements sont, pour le minerai dit *extraordinaire*, 0,25; le minerai *riche*, 0,20; le *bon minerai*, 0,15; le médiocre, 0,08; on rejette le minerai au-dessous de ce rendement. La production annuelle de la Sicile est évaluée à 208 655 000 kilos, ou en moyenne 25 000 000 de francs (**). Cette production, en 1859, a été ainsi distribuée :

Grande-Bretagne	85,921,400k	208,655,000k.
France	51,540,000	
États-Unis d'Amérique	15,350,000	
Allemagne	5,716,900	
Russie	3,700,000	
Autres nations	46,426,700	

Les deux tiers de cette production totale sont utilisés dans l'industrie; un tiers est employé en France, en Italie, en Espagne, en Grèce, etc., pour le soufrage des vignobles de ces contrées. Grâce aux modifications introduites dans la construction, le chargement et le soutirage, les fours (*calcarone*) actuels ont assez amoindri le dégagement de l'acide sulfureux pour permettre d'allumer en toute saison et de moins éloigner ces fours des habitations; le rendement a été d'ailleurs porté à 60 au lieu de 50 pour 100 des quantités contenues en moyenne dans le minerai.

Les perfectionnements sans doute ne s'arrêteront pas là sur les points où les voies de communication laisseront parvenir la houille; déjà des essais de traitement en vases clos, de fonte ou de tôle, d'après une récente invention de MM. Émile et Pierre Thomas, permettraient d'espérer qu'au moyen du chauffage rapide par la vapeur à 130°, on pourrait, dans une capacité

(*) 1 cantara = environ 0m,05 représentant 100 kos de soufre. 1 cassa = 40 cantare.

(**) Voy. le rapport de Pierre Tucci, inspecteur *Scientifique et circolare d'informazioni*. Palerme.

Digitized by Google

d'un mètre cube, effectuer dix opérations en un jour, épuiser sans déperdition notable de soufre et sans dégagement de gaz sulfureux autant de minerai que dans un calcarone de 400 mètres cubes. Les figures 12 et 13 ci-dessous indiquent les dispositions adoptées par les inventeurs; dans un cylindre en tôle (enveloppé de bois), de 80 centimètres à 1 mètre de diamètre, de 4 à 6 mètres de longueur, on a fixé deux bandes de rails

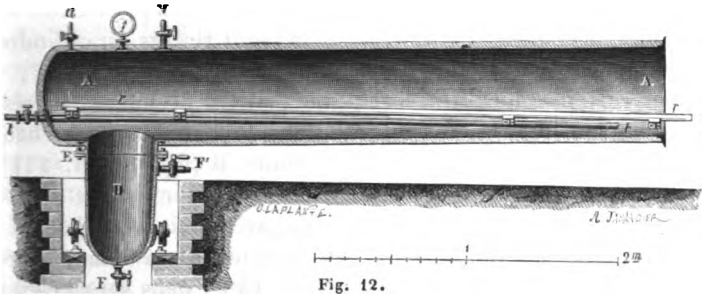


Fig. 12.

sur lesquels on amène facilement les chariots chargés de minerai en fragments de grosseur à peu près régulière. Ce minerai est maintenu par une enveloppe en tôle trouée parallèle aux parois du cylindre. Celui-ci étant chargé, on enlève le bout des rails *p*, *p* dépassant le cylindre que l'on ferme hermétiquement au moyen de boulons articulés fixés autour de la bride; alors par le tube *t*, communiquant avec le générateur chauffé sous la pression de 4 à 5 atmosphères, on fait arriver en jets nombreux la vapeur d'eau qui expulse l'air, par le robinet *a*, puis on laisse une faible issue à la vapeur et à l'air par

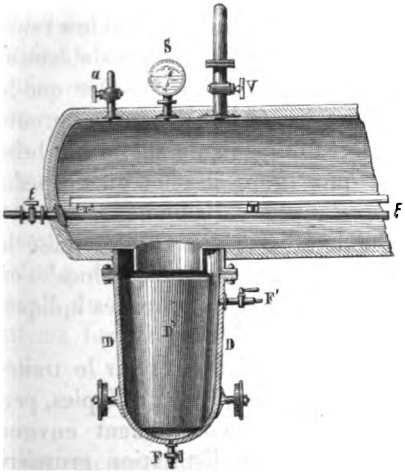


Fig. 13.

le robinet F (en cas d'engorgement de ce robinet, vers la fin de l'opération, on rétablit le faible courant par le robinet F'), bientôt la température intérieure s'élève à 130°, on la vérifie par

Digitized by Google

la pression correspondante qu'indique le manomètre S; le soufre fond, quitte la gangue et s'écoule dans le récipient conique en tôle D′, fig. 12; au bout d'une heure ou une heure et demie le minerai est sensiblement épuisé, on ouvre le robinet V qui dirige toute la vapeur excédant la pression atmosphérique dans un deuxième cylindre semblable, en chasse l'air et prépare une deuxième opération; on démonte le récipient D qu'on laisse reposer sur ses rails, on le roule au magasin, où l'on verse le soufre solidifié en levant et retournant le vase conique en tôle D′. Les chariots chargés de minerai épuisé sont retirés du cylindre, puis remplacés par des chariots chargés de minerai neuf.

Dans certaines localités, lorsque la matière première est très-riche, on se contente encore de la faire fondre dans une chaudière en fonte B (fig. 14, p. 111), chauffée par un foyer A. On remue avec un ringard, puis on laisse déposer en maintenant la température entre 120 et 150°, mais sans l'élever jusqu'à 250°, précaution qu'il convient de prendre pour éviter l'inflammation toutes les fois que l'on fait fondre du soufre à l'air libre (*); on décante alors le soufre liquide à l'aide d'une cuiller C, et on le verse dans un baquet préalablement trempé dans l'eau, ou dans une auge en tôle D. Dès que le soufre est solidifié, on retourne le vase, et le bloc, qui a éprouvé un retrait en se prenant en masse, tombe sur le sol; on le brise alors à coups de merlin en quelques morceaux, et on l'expédie soit en vrague, soit dans des tonneaux de bois blanc.

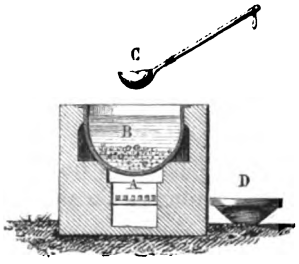


Fig. 14.

Les résidus terreux tirés de la chaudière, après avoir puisé le soufre liquide, peuvent être, suivant les circonstances locales ou commerciales, rejetés ou traités par l'un des procédés indiqués ci-dessus.

Le troisième procédé en usage principalement pour le traitement des sables de la solfatare de Pouzzoles, près de Naples, permet de traiter les matières pauvres qui contiennent environ 12 pour 100 de soufre. Il consiste en une distillation grossière

(*) Si le soufre s'enflammait accidentellement dans la chaudière, l'extinction serait facile en faisant écouler sans projection une mince couche d'eau à la superficie.

Digitized by Google

opérée dans des creusets A (fig. 15) engagés, au nombre de 12 ou 16, dans un fourneau en forme de voûte prolongée. Entre les deux rangées de creusets il reste un espace libre dans lequel brûle le bois de chauffage. Chaque creuset reçoit environ 25 kilogrammes de matière; un disque en terre, luté avec de l'argile, le recouvre, et un ajutage E fait communiquer la partie supérieure de chaque creuset avec un deuxième vase B qui reçoit et condense la vapeur de soufre. Le produit liquide s'écoule par un orifice C, dans un récipient analogue à ceux décrits ci-dessus. 12 pots contenant ensemble 300 kilogr. exigent comme combustible 70 kilogr. de bois et produisent environ 96 kilogr. de soufre par opération durant sept heures. 3 opérations en vingt-quatre heures produisent pour un fourneau 288 kilogr. de soufre distillé.

Fig 15.

Ces opérations laissent souvent passer, avec le produit, des substances étrangères entraînées par le boursouflement lorsque l'ébullition est très-vive; aussi le soufre recueilli est-il, comme le produit des autres procédés siciliens, plus ou moins impur, et arrive-t-il dans le commerce sous le nom de soufre brut, contenant de 3 à 10 pour 100 de corps étrangers. Ces différences dans les proportions des impuretés permettent d'établir quatre sortes commerciales, que l'on désigne sous les noms de deuxième, troisième, belle quatrième et quatrième. On constate les proportions des matières minérales par une incinération dont on pèse le résidu; il vaut mieux déterminer la proportion de soufre pur qui peut être extraite par distillation complète, en chauffant une quantité pesée, dans un tube de verre coudé : on prend ensuite le poids du soufre distillé qui s'est solidifié sans sortir de la deuxième branche du tube.

6. Raffinage.

Autrefois, pour raffiner ou épurer le soufre brut, on se contentait de le faire fondre et de le décanter comme dans le premier procédé d'extraction décrit plus haut; on obtint ensuite des résultats meilleurs, mais non irréprochables, en distillant le soufre brut. Aujourd'hui l'on réussit mieux encore à l'aide des deux

Digitized by Google

procédés réunis dans un seul appareil qui sert à preparer à volonté le soufre, raffiné soit en *canons*, soit à l'état pulvérulent, c'est-à-dire de *fleurs de soufre*.

La planche Ire représente cet appareil. Il se compose de deux cylindres en fonte B (fig. 1 et 2), ayant 1 mètre 5 de longueur et 0 mètre 5 de diamètre, fermés d'un bout par un obturateur B′, amovible ; chacun des deux cylindres est adapté à un deuxième cylindre B″, de même diamètre et de 1 mètre de long, courbé en col de cygne. L'ensemble des deux cylindres, l'un droit, l'autre à double courbure, représente une cornue à large col, et se trouve engagé dans une épaisse maçonnerie de briques. La portion antérieure B est chauffée par un foyer A, où l'on brûle de la houille, du bois ou de la tourbe. La flamme et les gaz de la combustion, après avoir enveloppé tout le cylindre droit, et avant de se rendre dans la grande cheminée commune E, passent dans une cheminée rampante C, pour s'introduire et circuler dans des carneaux autour d'une chaudière D où la fusion se prépare, et le soufre commence à s'épurer. Cette chaudière, qui a 1 mètre de diamètre et 1 mètre de profondeur, est munie d'un couvercle en tôle et d'un robinet droit. L'extrémité de chaque cylindre en col de cygne vient affleurer la paroi interne d'une chambre voûtée G, reposant sur des fondations solides, et construites en briques compactes cimentées à joints minces avec un mélange de chaux et de sable très-fin. Un registre I, tenu par une tige articulée II′, permet de fermer et d'ouvrir l'embouchure du cylindre. La chambre, ayant 7 mètres de longueur, 5 de largeur et 2 mètres 3 de hauteur, présente une capacité d'environ 80 mètres cubes. Vers l'un des bouts, une baie de porte Q est ménagée pour l'entrée d'un homme : le seuil est en maçonnerie solide ; le surplus est fermé à volonté par une porte en tôle plombée et une maçonnerie provisoire. A la partie inférieure de l'une des parois de la chambre, une petite embrasure est close par une plaque en fonte percée d'un trou rond d'un centimètre : une tige conique JK s'engage à volonté dans ce trou, de façon à le fermer ou à l'ouvrir plus ou moins. Ce mouvement est facilité par la vis filetée sur la tige, et passant dans un écrou qui tient à une traverse fixée des deux bouts dans l'épaisseur des murs.

Une plaque ou bavette en fonte reçoit le soufre liquide sortant du trou, et le conduit dans une petite chaudière L, posée sur un foyer. Auprès de cette chaudière se place un baquet tournant M, divisé par des cloisons en 6 ou 8 cases ; enfin on dispose à portée

Digitized by Google

un bâti en bois N, entre les deux montants duquel les bâtons de soufre doivent être rangés.

7. Soufre en canons.

Voici comment on prépare cette variété de soufre raffiné dans l'appareil que nous venons de décrire. Pour une première opération, on charge chacun des deux cylindres B, B′ de 300 kilogr. de soufre brut, le plus sec et le moins impur possible; on ferme et on lute les obturateurs avec de l'argile; on allume le feu sous l'un des cylindres, et, lorsque la distillation du soufre y est à demi opérée, on chauffe l'autre cylindre. Les produits de la combustion des deux foyers élèvent la température de la chaudière D où l'on a mis 750 à 800 kilogr. de soufre; celui-ci se fond et s'épure par le dépôt des matières lourdes (sable, sulfure de fer, carbonate de chaux, etc.), par la volatilisation de l'eau, enfin par la séparation des corps légers (débris ligneux, etc.) qui surnagent.

Dès que la distillation est finie dans le premier cylindre, on le charge de nouveau, mais cette fois en décantant par le robinet le soufre liquide qui passe de la chaudière dans le cylindre au moyen du tuyau F, qu'on vient d'adapter d'un bout au robinet, et d'introduire par l'autre bout dans le trou de l'obturateur. Lorsque l'abaissement du niveau dans la chaudière montre que 150 litres environ se sont écoulés, on ferme le robinet, puis on ôte le tube et on bouche le trou de l'obturateur par un tampon de poterie garni d'argile.

Pendant les opérations, une soupape H, formée d'une plaque de tôle mince tenue presque en équilibre par un contre-poids, permet à l'air, brusquement dilaté, de sortir sans un grand effort et sans compromettre, par conséquent, la solidité des parois de la chambre.

Chaque distillation dure huit heures; on charge ainsi alternativement un des cylindres, de quatre en quatre heures, et les six opérations en vingt-quatre heures représentent 1890 kilogr. de soufre distillé. Cette quantité suffisant pour maintenir dans la chambre la température au-dessus de 110°, le soufre y reste liquide : lorsque le niveau s'élève à 12 ou 18 centimètres, on commence à soutirer dans la petite chaudière (*), et on règle

(*) La tige conique est ordinairement alors empêchée de se mouvoir par du soufre pris en masse auprès de la plaque; mais on détruit l'obstacle en chauf-

Digitized by Google

l'écoulement de façon qu'un ouvrier puisse le suivre en remplissant avec la cuiller (fig. 5) les moules en bois (de buis tourné) P, P′ (fig. 6).

Afin d'accélérer le moulage, qui se fait à l'attache et de jour, un enfant retire d'avance un des moules plongés dans l'eau du baquet tournant M (fig. 3) et M′ (fig. 4), le vide et le présente à l'ouvrier qui le remplit et le range dans une des cases. Chaque case est ainsi successivement garnie de moules pleins, et par ce moyen, le refroidissement et la cristallisation (d'abord en fines aiguilles prismatiques, dirigée de la périphérie au centre), puis la prise en masse et le retrait s'opèrent dans une case tandis que les autres se garnissent.

Pour retirer le soufre des moules les plus *froids* il suffit de frapper sur un billot avec le tampon conique O, O′ (fig. 6) : celui-ci s'enfonce dans le moule et soulève le cône de soufre qui sort sans difficulté. La cristallisation confuse s'achève dans le bâti N, où l'on empile les *canons* de soufre. Leur nuance, légèrement orangée, brune, translucide, passe peu à peu à la couleur jaune citron opaque du soufre commercial (*).

Le soufre en canons s'expédie en tonneaux de bois blanc, revêtus de papier à l'intérieur.

8. Fleurs de soufre et applications du soufre raffiné.

Le même appareil peut servir à la préparation du soufre en fleur; mais dans ce cas, il faut éviter que la température ne s'élève dans la chambre jusqu'à 113°,5, température qui liquéfierait l'espèce de *neige* de soufre qu'on veut obtenir. Pour arriver à ce résultat, on réduit le nombre des distillations à deux, en vingt-quatre heures, dans chacune desquelles on distille 150 kilogr., ou dans les deux cornues 300 kilogr. en vingt-quatre heures.

Lorsque la fleur de soufre est amoncelée à une hauteur de 50 à 60 centimètres dans la chambre, on l'enlève à la pelle en s'introduisant par l'ouverture ou porte Q, que l'on démaçonne à cet effet.

---

fant à l'extérieur cette tige de fer dont la conductibilité est assez grande pour que la chaleur ainsi transmise fasse fondre le soufre en contact avec la portion engagée dans l'intérieur de la chambre.

(*) Le soufre en canons, après son entier refroidissement, se brise en faisant entendre des décrépitations lorsqu'on le plonge dans l'eau bouillante.

Digitized by Google

La fleur de soufre sèche est emballée soit dans des tonneaux doublés de papier, soit dans des sacs en toile serrée (*).

On comprend que la fleur de soufre doive se vendre plus cher que le soufre en canons, puisqu'on en obtient 6 fois moins dans le même temps avec les mêmes appareils, et que, par conséquent, il y a une plus grande perte de chaleur, d'intérêts de fonds, etc. Sous cette forme, le soufre s'allume plus vite et se prête aisément à tous les mélanges avec des solides ou des liquides; mais il est moins pur que le soufre en canons, car il retient toujours quelques matières interposées, des traces d'humidité, d'acides sulfureux et sulfurique, et même d'un hydrocarbure.

Le soufre en canons est préféré dans les applications où la pureté est très-importante, et lors même qu'il faut, comme dans la fabrication de la poudre, le pulvériser pour s'en servir.

Les innovations ci-après indiquées dans les formes et les dimensions des vases distillatoires ainsi que dans les dimensions des chambres ont permis de réaliser de plus grands bénéfices tout en diminuant les prix de vente des produits, c'est-à-dire la différence entre les cours du soufre brut et du soufre raffiné.

L'accroissement considérable que la consommation de la fleur de soufre a éprouvé par suite du succès de son application au traitement des vignes attaquées par l'oïdium, a fait chercher d'abord les moyens de rendre plus économique le raffinage du soufre sous cette forme : on y est récemment parvenu en augmentant la surface des cylindres, et plus encore la capacité des chambres que l'on a portée jusqu'à 600 mètres cubes, ce qui a permis de doubler à peu près la production dans le même temps.

Les figures 7 et 8 de la planche Ire montrent les dispositions à l'aide desquelles M. Bailly, modifiant des dispositions adoptées par M. Dujardin, a réalisé les avantages précités et quelques autres encore.

Le vase distillatoire en fonte E, au lieu d'être cylindrique, présente une large panse à deux cols relevés, l'un habituellement clos par un obturateur, l'autre servant au dégagement de la vapeur de soufre dans la chambre.

Cette disposition évite le contact du soufre liquide et sa pression sur le joint de l'obturateur comme sur le joint de la bride,

(*) Quelques parties restées humides auprès de la porte où la vapeur d'eau se condense, doivent être lavées et séchées à l'air avant d'être emballées.

Digitized by Google

et par conséquent la principale cause des fuites accidentelles de soufre par les joints de l'obturateur et de la bride des anciens cylindres.

Le foyer HI, formant avant-corps, évite le rayonnement direct du combustible sur les parois extérieures, qui ne sont échauffées que par la flamme et les produits gazéiformes de la combustion.

D'ailleurs ces produits passent sous la chaudière à fondre le soufre A, qui dépose les matières étrangères lourdes dans la rigole annulaire *c*, tandis que la partie liquide décantée est à volonté dirigée en soulevant la soupape *b* dans le vase distillatoire. Cette décantation s'effectue ainsi sans qu'on soit obligé d'adapter un tube mobile comme dans l'ancien système.

Le registre FF′ destiné à intercepter la communication entre la chambre et le vase distillatoire, lorsque l'on débarrasse celui-ci des *résidus* sableux pulvérulents, est plus facile à manœuvrer que dans l'ancienne disposition ; car, adapté sur le trajet du conduit, il est moins élevé et plus à la portée de l'ouvrier.

Quant à la chambre, elle n'offre rien autre de spécial que sa grande dimension ; on lui donne 10 mètres de large sur 12 de long, et environ 5 mètres de hauteur moyenne, pourvu qu'en somme elle ait une capacité de 600 mètres cubes. Sa construction, d'ailleurs, est faite avec les mêmes soins et en employant les mêmes matériaux que ceux indiqués ci-dessus.

Le vase distillatoire, dans sa section transversale, présente une largeur de 85 centimètres, et une hauteur de 55 centimètres mesuré à l'intérieur. Sa longueur totale de la bouche à la bride est de 1 mètre 94. Sa capacité, bien plus grande que celle des anciens cylindres, permet d'y introduire une charge de 750 kilogr.

On comprend que les frais généraux, la main-d'œuvre et le combustible n'étant pas accrus dans la même proportion que le produit qui est plus que doublé, le bénéfice soit au moins double dans le même temps.

Une modification plus récente encore, introduite par le même manufacturier, a changé le vase en lui donnant une forme lenticulaire, et le mode de chauffage en dirigeant d'abord la flamme sur la partie supérieure enduite d'une couche d'argile réfractaire, puis faisant circuler ces produits de la combustion au-dessous du vase en fonte pour regagner la cheminée, soit directement, soit après avoir circulé autour d'une chaudière supérieure où s'effec-

Digitized by Google

tuent, comme dans les appareils précédents, la fusion et la dessiccation du soufre.

Fig. 16. Fig. 17.

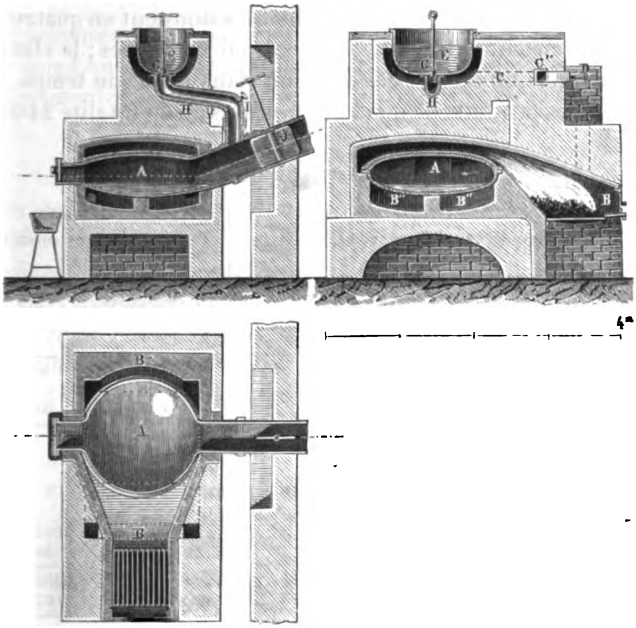


Fig. 18.

Les figures 16, 17, 18 indiquent deux coupes verticales et une coupe horizontale, l'ensemble et les détails de cette construction, B foyer en avant-corps, B′ B″, C″ C, passage de la fumée, D, registre à papillon. Les dimensions intérieures du vase lenticulaire A sont de 1 mètre 66 de diamètre, hauteur au milieu 0 mètre 48; la porte en avant a 24 cent. de large et 18 de haut, fermée par un obturateur que maintient une barre transversale à coin (*). La section du col jusqu'à son embouchure dans a chambre est de 78 cent. de large et 43 de haut; le tube H abducteur du soufre a 22 cent. de diamètre. Les dimensions de

(*) Un petit trou de 5 à 6 millimètres, habituellement fermé par un bouchon en fer, sert à constater, lorsqu'on l'ouvre, par le jet de flamme qui en sort plus ou moins rapide ou lent, la formation de la vapeur de soufre, et guide l'ouvrier dans la conduite du feu. Un autre bouchon en fer de 3 cent. de diamètre, sur le trajet du tube abducteur, sert à dégorger avec une tige en fer chauffée le soufre qui parfois obstrue ce tube.

Digitized by Google

la chaudière elliptique supérieure E sont : 1 mètre 10 grand diamètre, 66 cent. petit diamètre et 66 cent. de profondeur (*).

Dans une chambre à raffiner le soufre en canons, de 300 mètres cubes, deux vases semblables donnent en quatre opérations de chacune 600 kil., 4800 kil. en 24 heures; la chambre à fleur ayant 600 mètres cubes reçoit dans le même temps, d'un seul vase, les produits de quatre opérations ou en totalité 2400 kil.

COMPTE DE RAFFINAGE DU SOUFRE.

Soufre en canons. Chambre de 300 mètres cubes.		Fleur de soufre. 600 mètres cubes.	
Soufre brut, 4800 à 20 fr.	960	2400 à 20 fr.	480
Combustible, 14 hect. à 2 fr. 50 c.	35	12 hectolitres	30
Main-d'œuvre	16		8
Usé, emballages, intérêts, etc.	20		14
	1031		532
Produit : soufre en canons (*) 4600 kilogr. à 23 fr. 50 c. les 100 kilogr.	1081	Fleur de soufre : 2184 kil. à 27 fr.	589 68
Bénéfice	50	Bénéfice	57 68

COMPTE DE FABRICATION DU SOUFRE PULVÉRISÉ.

Soufre brut, 10 000 kilogr. à 20 fr.	2000 fr.
Broyage, frais généraux, transports, etc.	30
Dépense totale	2030
Produit : 9850 kilogr. de soufre en poudre à 22 fr. les 100 kilogr.	2167
Bénéfice	137

Si l'on recherche les causes qui ont amené ces changements peu à peu depuis 1825 (époque à laquelle M. Michel, très-habile manufacturier de Marseille, introduisit la distillation pour le raffinage du soufre en canons), on constate que la pratique conduisit par degrés à diminuer la profondeur des vases distillatoires, à augmenter la surface liquide du soufre, à élever davantage la température de la partie supérieure de ces sortes de cornues (*). Ainsi aux chaudières profondes succédèrent les cylindres, puis des cornues plus larges, enfin les vases lenticulaires;

(*) Les nouveaux vases distillatoires recevant de la chaudière tout le soufre fondu, séché, écumé, il n'y a plus de dépôt dans cette chaudière. On pourrait peut-être se dispenser de chauffer directement le dessus de la cornue ou du vase lenticulaire et prévenir la chute partielle de la vapeur de soufre dans le liquide en ébullition, en déterminant, à l'aide de tubes et d'un ventilateur à palettes, une circulation des gaz de la chambre, insufflés au-dessus de la superficie du soufre bouillant. On enlèverait ainsi à l'état de

Digitized by Google

il me semble que les effets graduellement plus favorables dépendent de la faible chaleur latente de la vapeur du soufre qui laissait retomber dans le liquide en ébullition une grande partie de la vapeur condensée à peu de distance au-dessus de la surface, ce qui évidemment occasionnait des pertes de temps et de combustible que l'on a peu à peu amoindries par les modifications heureuses précitées.

9. Extraction du soufre des pyrites.

On peut extraire une partie du soufre, combiné avec le fer, du bisulfure de fer natif. Cette opération n'est économique qu'en certaines localités ; toutefois elle a été perfectionnée et utilement employée par Dartigues, lorsque, durant la révolution de 1793, la France ne pouvait plus tirer le soufre de la Sicile. Sauf des cas exceptionnels (*voy.* plus loin la fabrication de l'acide de Nordhausen), cette opération, qui exige des frais considérables de combustible, de main-d'œuvre et d'usure d'ustensiles, ne serait pas profitable. Elle est très-simple d'ailleurs : le bisulfure de fer, formé, comme son nom l'indique, de 2 équivalents de soufre pour 1 de fer, ou de 4 de l'un et de 2 de l'autre, en centièmes 53,33 de soufre pour 100, pourrait, par une distillation en vases clos, donner la moitié du soufre qu'il contient, ou 26,66 ; mais il faudrait chauffer au point de fondre le monosulfure, résidu qui pénétrerait dans les parois des cylindres, y adhérerait fortement et les détruirait bientôt. On évite ce grave inconvénient en chauffant moins, et sans fondre le résidu ; mais dans ces conditions, on n'obtient guère qu'un équivalent de soufre sur quatre, ou 13 à 14 pour 100 ; il reste donc un sulfure de fer composé de 3 équivalents de soufre et 2 de fer, représenté par la formule Fe^2S^3 (*). Les cylindres épais, en argile à creuset de verrerie, que l'on emploie pour cette extraction, sont disposés sur deux rangées au nombre de douze sous une seule voûte : ils sont chauffés par trois ou six foyers comme les cor-

---

globules le soufre qui arriverait sous forme de brouillard et se déposerait dans la chambre, la vitesse y devenant très-faible en raison même de sa grande section. La production serait probablement accrue ainsi que la durée du vase en fonte.

(*) Bien qu'en réalité les proportions du soufre et du fer dans le résidu correspondent à ce sulfure peu stable, il doit s'y rencontrer des mélanges de bisulfure FeS^2, du sulfure Fe^7S^8.

Digitized by Google

nues à gaz; chacun d'eux reçoit à chaque chargement 25 kil. de pyrite. La vapeur du soufre se dégage par un large tube, et se condense en tombant dans un récipient contenant de l'eau froide.

Voici le compte de revient de cette industrie dans deux localités : l'une défavorablement située, principalement sous le rapport du combustible; l'autre placée dans les conditions les plus favorables.

EXTRACTION DU SOUFRE DES PYRITES DANS UN FOUR DOUBLE CONTENANT 24 CYLINDRES.

Pyrites (pour trois opérations en 24 heures), 1800k.....	2	2
Combustible, 1000k houille (ou l'équivalent en lignite).....	40	10
Main-d'œuvre	8	6
Intérêts, usé, frais généraux.....	8	8
Produit = 252k de soufre coûtant.....	58	26

Dans le premier cas, 252 kil. de soufre coûtant 58 fr., 100 kil. reviendront à 21 fr., prix plus élevé que la moyenne du cours commercial; dans le second cas, les 100 kil. ne coûteront que 10 fr. 30 cent., c'est-à-dire moins cher, en tout temps, que le prix du soufre de Sicile dans la plupart des localités en France. Le résidu, mis en tas à l'air, brûle spontanément et peut produire du sulfate de fer qu'on obtient par un lessivage et dont la valeur peut en certaines localités rendre l'opération plus avantageuse (*voy.* plus loin cette fabrication).

10. Applications.

A l'état brut, on emploie le soufre pour la *fabrication des acides sulfurique*, *sulfureux* et *sulfhydrique;* il constitue la matière première du *soufre raffiné;* on s'en sert pour *sceller* quelques pièces de fer dans la pierre.

Le soufre raffiné sert à la *confection des allumettes;* il entre dans la composition de la *poudre à tirer* pour la guerre, la chasse, le tirage des mines et carrières et les feux d'artifice. Ces applications du soufre se rattachen à sa propriété de s'enflammer à la température de 250 (*).

(*) La poudre peut s'enflammer sur une plaque chauffée à la température 256 à 300°; souvent alors une vapeur et la combustion partielle du soufre se manifestent d'abord; une flamme bleuâtre précède la déflagration.

Digitized by Google

COMPOSITION DES DIVERSES POUDRES A TIRER.

Poudre de guerre (*).	Salpêtre.	Soufre.	Charbon.
Française	75	12,5	12,5
Anglaise et autrichienne	75	10	15
Prussienne	75	11,5	13,5
Suédoise	75	9	16
Chinoise (**)	75,7	9,9	14,4
Poudres de chasse en France (***).			
Au charbon noir	76,9	9,6	13,5
Au charbon roux	78	10	12
De mine (****)	62	20	18

La grande fluidité du soufre de 113,5 à 140° et sa solidification par le refroidissement permettent de s'en servir pour *prendre des empreintes*, *mouler des médailles*, etc. Son aptitude à s'unir aux métaux le fait employer dans la fabrication des sulfures de cuivre, de mercure (*****), de potassium, de sodium; sous la forme de fleurs de soufre on l'emploie dans la préparation d'un lut qui se solidifie en quelques heures et est formé en poids de 100,

(*) La poudre en gros grains (de 3 millimètres au lieu d'un), est moins brisante, les canons et les mortiers résistent à un tir plus prolongé avec cette grosse poudre

(**) Il est digne de remarque que la poudre des Chinois est celle qui se rapproche le plus de notre excellente poudre de chasse.

(***) Il y a 30 ou 40 ans, les poudres de chasse fabriquées en France passaient pour être de qualité inférieure aux produits des poudrières anglaises; quoi qu'il en soit, depuis que toutes nos poudrières sont munies de meules en fonte, pesant 5000 kilogr., triturant avec énergie les matières sur des plates-formes en fonte, les poudres de chasse françaises ne le cèdent en rien aux meilleurs produits des usines anglaises (*voy.* le rapport du général Morin sur la valeur comparée des poudres de chasse françaises et anglaises. *Annuaire du Conservatoire*, t. II, p. 426, exp. 1862.

(****) C'est en vue d'empêcher l'emploi de cette poudre dans les fusils de chasse qu'on lui a donné une composition qui encrasserait trop les armes à feu.

(*****) Depuis quelques mois on prépare en assez grande quantité du sulfocyanure de mercure en calcinant au rouge sombre un mélange de *prussiate de potasse* 46, carbonate de potasse 17, et soufre 16, reprenant par l'alcool bouillant, qui laisse en refroidissant cristalliser le sulfocyanure de potassium.

Celui-ci, redissous dans l'eau, donne par l'azotate acide de protoxyde de mercure un précipité qui, lavé, séché avec précaution et pressé dans de petits moules coniques, forme un cône compacte (pesant: les plus petits, 4g, les gros, 8) que l'on enveloppe d'une mince feuille d'étain et qui se vend 0,50c les premiers et 1 fr. les autres.

En posant sur sa base un de ces petits cônes et coupant la pointe, on l'allume aisément, et la substance en brûlant se boursoufle, augmente d'environ 100 fois son volume (phénomène observé en premier lieu par Wöhler), prenant alors des formes de cylindres irréguliers, contournés en divers sens, de là le nom de serpent (*de Pharaon*) qu'on a donné à cette sorte de développement bizarre qui fait l'amusement d'un grand nombre d'enfants et de grandes personnes. J'ai constaté qu'il se dégage pendant la combustion de ces petits cônes de l'acide sulfureux, des vapeurs mercurielles, de l'acide carbonique et

Digitized by Google

tournure ou limaille de fer; 3, 5, 10 ou 20, fleurs de soufre; sel ammoniac, 3 à 5; eau, quantité suffisante pour faire du mélange une pâte que l'on refoule dans les joints des réservoirs, chaudières, tuyaux, etc., en fonte (*). Le soufre, uni au caoutchouc, dans la proportion de 1 à 2 centièmes, peut former un composé très-souple, élastique, non adhésif, dont on a fait dans ces derniers temps une foule d'applications usuelles : nous décrirons plus loin cette industrie, et nous montrerons que le soufre combiné en proportions plus fortes (jusqu'à 0,48), donne un composé très-dur et sans élasticité. Mais nous indiquerons d'abord les préparations du sulfure de carbone et du chlorure de soufre qui servent à vulcaniser le caoutchouc.

Le soufre liquéfié s'attache aux tissus de grosse toile que l'on y plonge: on prépare ainsi les *mèches soufrées* dont on fait brûler des morceaux de 3 à 4 cent. sur 5 dans des barriques humides pour produire du gaz sulfureux, et prévenir la fermentation trop vive ou la putréfaction de divers liquides : notamment des *vins blancs* et *rouges*, de la *bière* et du *cidre*. Le même moyen s'emploie pour conserver dans des tonneaux le *sang liquide*, *certains légumes cuits*, etc.

On *soufre* encore de la même manière (ou bien en faisant brûler le soufre directement) : 1° les *plumes*, les *blés*, etc., pour détruire divers insectes qui les attaquent, comme on détruit l'insecte de la gale par des bains de gaz sulfureux (**); 2°, après les avoir préalablement humectés et dans la vue de les blanchir, la *soie*, la

---

de l'azote : le résidu boursouflé, très-léger, renferme du carbone et un peu de mercure.

On comprend que ces produits vénéneux, à leur état normal, ne doivent pas être mis à la portée des enfants; il serait même prudent de les enrober d'une couche de noir de fumée de houille qui, par sa couleur, son odeur et son goût âcre, ôterait toute idée de manger ces objets comme des bonbons. Il est convenable d'ouvrir les fenêtres après la combustion pour chasser la vapeur mercurielle et l'acide sulfureux.

(*) La proportion du soufre varie dans ces sortes de luts suivant la surface offerte par la limaille de fer : les plus fortes proportions correspondent donc aux limailles très-fines, et les proportions plus faibles s'emploient avec les plus grosses limailles ou tournures.

(**) Aujourd'hui, pour le traitement de la gale, dans les hôpitaux civils et militaires, on préfère généralement l'emploi d'une *pommade sulfurée alcaline*, préparée avec : soufre, 20; potasse, caustique, 10 + eau, 5; axonge, 100. Une seule friction durant 30 minutes, avec 15 grammes de cette pommade (suivie d'une friction de 30 minutes au savon noir, et un bain de 30 minutes), suffit souvent pour débarrasser un homme de la gale. On est parvenu récemment à un résultat plus prompt et plus facile à l'aide d'une seule friction avec la *benzine*, puis d'un bain d'eau simple.

Digitized by Google

laine, les *intestins insufflés*, les *cordes de boyaux* (dites *harmoniques*), les *sparteries*, l'*ichthyocolle*, les *tissus ayant des taches de fruits*. Celles de ces opérations qui se font en grand, durent douze à vingt-quatre heures; elles ont lieu ordinairement dans une chambre dont toute la capacité est occupée par les objets soumis au blanchiment : c'est ainsi, par exemple, que les tissus de laine lavés au carbonate de soude, au savon et à l'eau, puis tordus, sont placés encore humides sur des traverses en bois, fixées près du plafond de chambres ayant 5 mètres de hauteur et d'une capacité d'environ 300 mètres cubes; les tissus descendent jusqu'à 30 ou 40 centimètres du sol et remplissent presque toute la chambre, écartés seulement de 15 centimètres; on brûle, dans quatre ou huit terrines, aux quatre encoignures de chaque chambre, 8 à 12 kil. de soufre pour 100 pièces d'étoffe.

Suivant M. Grün, on emploie avec succès, dans l'Inde, l'acide sulfureux en insufflant le gaz produit par la combustion du soufre, contre la cryptogame parasite (*favus*), cause de la teigne.

La fleur de soufre, jetée dans un foyer dont on ferme ensuite l'ouverture à l'aide d'un drap mouillé, peut, par sa combustion, s'emparer assez rapidement de l'oxygène de l'air pour éteindre les feux qui se déclarent dans les tuyaux des cheminées. On emploie la fleur de soufre agglomérée en pastilles avec un peu de gomme, contre les dangers de l'intoxication saturnine.

11. Soufrage de la vigne.

La fleur de soufre répandue sur toutes les parties de la vigne 1° avant la floraison, 2° pendant la floraison, 3° lorsque le fruit vient de se former, constitue le seul agent dont l'efficacité soit bien constatée jusqu'à ce jour, pour sauvegarder les récoltes de raisin en arrêtant tout développement du champignon parasite (*Érésiphe* ou *Oïdium Tuckeri*) qui cause la désastreuse maladie de la vigne. Dans les serres chauffées, il a suffi de jeter la fleur de soufre sur les tubes des calorifères pour atteindre le parasite et paralyser son action.

On a obtenu également de bons résultats de la fleur de soufre contre des maladies analogues du pêcher, des rosiers et du houblon, qui sont occasionnées par d'autres espèces d'Érésiphe (*).

(*) *Voy.* un petit volume sur les maladies végétales des vignes, betteraves, pommes de terre, blés, etc., par M. Payen, chez M. Hachette.

Digitized by Google

Divers ustensiles ont été employés pour répandre régulièrement la fleur de soufre sur toutes les parties de ces plantes envahies par les cryptogames parasites. L'un des plus généralement en usage jusqu'en 1856 était le soufflet proposé par M. Gontier, horticulteur; depuis lors MM. Ouin et Franc ont fait adopter un ustensile d'une extrême simplicité et fort peu dispendieux, dit boîte à houppe; les figures 19, 20, 21, 22 ci-dessous en peuvent donner, à première vue, une idée exacte : la figure 19 le montre en élévation, et la figure 20 en coupe; c'est un vase conique en fer-blanc contenant à demi plein, comme on le voit dans la coupe (fig. 20), environ un demi-kil. de soufre; la partie supérieure qui le caractérise est ouverte et se ferme à l'aide d'un couvercle à mouvement de baïonnette.

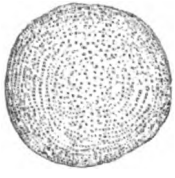


Fig. 21.

Fig. 19.

Fig. 20.

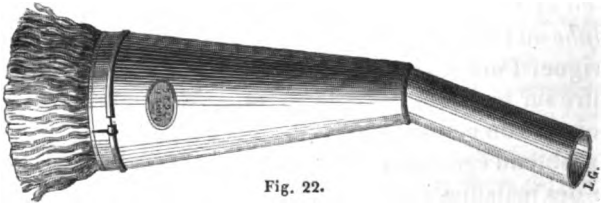


Fig. 22.

Ce couvercle est garni de cinq séries de mèches doubles en laine, disposées dans des trous suivant cinq cercles concentriques, et maintenues par un fil de fer mince passant à l'intérieur d'un trou à l'autre; entre les rangs des mèches de laine se

Digitized by Google

trouvent des trous ronds disposés concentriquement, comme on peut le voir figure 21.

Un croisillon de deux lames minces en fer-blanc est disposé, ainsi que le montre la coupe (fig. 20), aux trois quarts de la hauteur du vase, afin de diviser les agglomérations du soufre.

En secouant cette boîte à demi pleine, le soufre s'en échappe par les trous libres, les mèches de laine le subdivisent de telle sorte qu'il forme un nuage de poussière s'insinuant entre toutes les parties des ceps et allant se déposer sur toutes les surfaces. Cette grande dissémination serait toutefois insuffisante encore, si les rayons solaires n'effectuaient une volatilisation partielle des granules de soufre, ce qui multiplie bientôt les points de contact à mesure que cette vapeur se condense. Lorsqu'on veut rendre plus abondante la dissémination du soufre, on remplace les mèches de laine par des mèches de crin.

Une nouvelle industrie s'est formée pour subvenir au défaut de fleurs de soufre applicables au soufrage des vignes. Elle consiste à broyer, à l'aide de meules verticales ou horizontales, le soufre en canons ou le soufre brut de première qualité et même le soufre brut d'Apt (Vaucluse), puis à soumettre au blutage la poudre obtenue.

Les frais du broyage et du tamisage ne dépassent guère 80 c. les 100 kil. En y ajoutant 70 c. que coûtent les intérêts, réparations, frais généraux et transports, la poudre de soufre revient à bien meilleur marché que la fleur sublimée. On en peut juger en comparant les prix commerciaux de ces variétés de soufre; voici le cours actuel à Marseille : brut, 19 à 20 fr.; pulvérisé, 22 fr.; en canons, 23 fr. 50 c.; en canons pulvérisés, 24 fr. 50 c.; fleurs de soufre, 27 à 28 fr. Cette différence notable a excité la fraude : on a vendu des mélanges de soufre broyé et de fleur pour de la fleur de soufre.

On peut reconnaître cette fraude en délayant dans un tube (de $1^{c},8$ de diamètre, contenant 25 cc^{es} divisé en 100^{0}) 5 grammes de la poudre à examiner avec environ 25^{cc} d'éther et laissant reposer. Si la fleur de soufre est pure, le dépôt occupera le maximum de volume (de 50 à 70 divisions), que l'on peut reconnaître par un essai comparé sur un produit dont la qualité est certaine; le soufre pulvérisé, dans les mêmes conditions, n'occuperait que 25 à 40 divisions. L'examen sous le microscope m'a semblé plus certain; car la fleur de soufre bien préparée,

Digitized by Google

très-fine, se présente en petits cristaux et en granules globuleux, isolés ou réunis en petits chapelets plus ou moins ramifiés, tandis que le soufre broyé apparaît en fragments très-irréguliers et anguleux.

Les effets de la fleur de soufre ont paru mieux assurés chez les horticulteurs. Les vignerons préfèrent souvent le soufre broyé, soit parce qu'il coûte moins, soit parce qu'il est moins sujet à s'agglomérer dans les ustensiles employés pour le répandre.

En tout cas, les hommes chargés de cette opération du soufrage emportent une provision de 8 à 10 kil. de soufre pulvérulent dans une large poche, sorte de gibecière maintenue par une ceinture, et remplissent la boîte à houppe dès qu'elle est en grande partie vide; ils doivent soigneusement éviter de se mettre sous le vent, qui dirigerait une grande quantité de la poussière de soufre dans leurs yeux et occasionnerait des ophthalmies peu graves d'ailleurs (qui se dissipent à l'aide de lavages, d'un peu de repos et de sommeil).

La boîte à houppe est munie d'une douille, comme l'indique la figure 22, lorsqu'on doit y adapter un manche plus ou moins long afin d'atteindre la sommité des plantes (ceps de vigne en hautains, pêchers, etc.) qu'il s'agit de préserver ou de débarrasser des mucédinées parasites. On peut économiser du soufre et rendre l'opération généralement plus facile en se servant du soufflet sans soupape de M. Lavergne, ci-dessous figuré; le soufre pulvérulent introduit par la bonde A est agité par l'air affluent

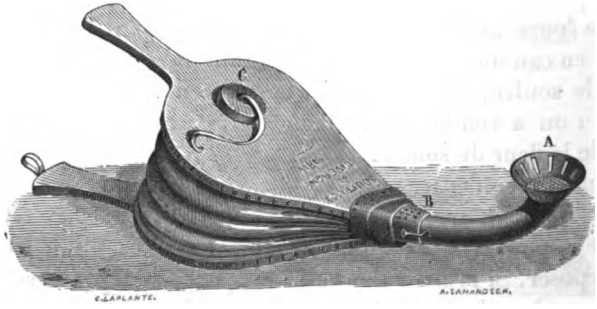


Fig. 23.

dans la douille B et sort en formant un nuage chaque fois que l'air est expulsé.

Un ouvrier en 7 heures répand 10 kil. de soufre; 5 fois cette

Digitized by Google

quantité suffit au soufrage d'un hectare : il faut 3 soufrages dont voici le prix de revient :

3 × 50k soufre à	22f	brut pulvérisé	= 33f	+	main-d'œuvre	40f	= 73
Id.	24,50	canons id.	= 36,75	+	id.	49	= 76,75
Id.	28	fleur de soufre	= 42	+	id.	40	= 82

Ainsi, suivant qu'on se sert de soufre de l'une des trois qualités, le soufrage d'un hectare de vigne coûte de 73 à 82 fr. et peut sauver une récolte dont la valeur est de 5 à 10 fois plus considérable; aussi, cette utile application est-elle l'occasion de bénéfices importants pour les propriétaires qui y ont recours lorsque la maladie spéciale sévit sur les vignobles.

Digitized by Google

SULFURE DE CARBONE [ACIDE SULFOCARBONIQUE (*)].

1. HISTORIQUE, PROPRIÉTÉS. — 2. FABRICATION. — 3. ÉPURATION. 4. EMMAGASINEMENT. — 5. APPLICATIONS.

1. Historique, propriétés.

Sulfure de carbone. — Ce composé est formé de 2 équivalents de soufre=400 et d'un équivalent de carbone=75, ou CS^2=475; il se forme toutes les fois qu'un excès de soufre se trouve en contact, en vase clos, avec le charbon qu'il *brûle* à la température rouge vif. Le sulfure de carbone offre les propriétés suivantes : à la température ordinaire il est liquide, sans couleur, volatil, plus lourd que l'eau :: 1293 : 1000; il exhale une forte odeur, analogue à celle des choux en putréfaction, au moment de sa préparation, et après qu'on l'a redistillé par les procédés décrits plus loin; mais on parvient à lui enlever la partie la plus fétide de cette odeur en l'agitant avec une solution d'hydrate d'oxyde de plomb, décantant et redistillant ensuite au bain-marie : il s'est produit du sulfure de plomb précipité, d'où l'on a conclu que la petite quantité d'acide sulfhydrique ainsi décomposée était la cause de l'odeur très-fétide attribuée jusqu'ici au sulfure de carbone. Il s'y trouve peut-être, en outre, un composé très-fétide, semblable à celui que M. A. Girard a obtenu, et représenté par la formule CS+H, correspondant au sulfure de carbone dans lequel 1 équivalent de soufre serait remplacé par 1 équivalent d'hydrogène. M. Cloez est parvenu à mieux épurer le sulfure de carbone redistillé en l'agitant avec une petite quantité de bichlorure de mercure en poudre fine, puis distillant lentement au bain-marie d'eau.

Après cette épuration, il lui reste une odeur analogue à celle d'un mélange d'ail et de raifort; il entre en ébullition à + 48°;

(*) Lampadius, de Freyberg, en 1796, découvrit le sulfure de carbone qu'il nomma soufre liquide. il ne put y constater la présence du carbone que Clément et Desormes y découvrirent sans en déterminer les proportions. Ce fait constaté par Berthollet fils, Davy, Vauquelin et Robiquet, fut mis hors de doute par Berthollet père, Thénard et Vauquelin, qui fixèrent les premiers la composition du sulfure de carbone dans un rapport à l'Académie des sciences, sur un mémoire de Cluzel. Berzélius, confirmant ces résultats, fit connaître plusieurs propriétés du sulfure de carbone.

Digitized by Google

la densité de sa vapeur est de 2,670, c'est-à-dire qu'elle est 2 fois et 2/3 plus lourde que l'air atmosphérique. La chaleur latente de cette vapeur est bien moindre que celle de la vapeur d'eau, comme on le peut voir dans le tableau ci-dessous. De ce fait on déduit qu'il faut enlever peu de chaleur pour condenser le sulfure de carbone, et qu'il est utile d'envelopper complétement de corps non conducteurs les chaudières distillatoires, où l'on rectifie ce produit, pour éviter qu'une grande partie de sa vapeur ne se condense et ne retombe dans la chaudière.

TABLEAU DES CHALEURS LATENTES DE DIVERSES VAPEURS SOUS LA PRESSION ORDINAIRE DE 76 C. DE MERCURE.

1. Vapeur d'eau	636,7	5. Vapeur d'essence de térébenthine	139,15
2. — d'alcool	265,5	6. — d'éther	109,1
3. — d'alcool amylique	211,78	7. — de sulfure de carbone.	96,9
4. — de pétrolène	194,87		

Nota. On voit que, pour condenser cette vapeur, il faut enlever une quantité de chaleur 6 fois ½ moindre que pour condenser un poids égal de vapeur d'eau.

Le sulfure de carbone, en brûlant, développe un pouvoir calorifique représenté par 3400 calories, moitié moins que la houille; si on allume le sulfure de carbone dans l'air, il brûle avec une flamme bleue. A la température de 18 à 22° sa tension est telle qu'il peut s'enflammer à distance d'un corps allumé; le mélange d'air avec sa vapeur peut être détonant, et on doit prendre de grandes précautions pour éviter les inflammations accidentelles du sulfure de carbone, car elles ajoutent aux dangers de l'incendie les dangers des produits délétères et du résidu gazeux de sa combustion : acides sulfureux et carbonique, plus l'azote de l'air. Presque insoluble dans l'eau, il se dissout en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'essence de térébenthine et d'autres essences ou hydrocarbures.

Le sulfure de carbone peut dissoudre une forte proportion d'iode, de phosphore blanc et de soufre cristallisé; à l'aide de ce dernier, on parviendrait sans doute à retenir le sulfure de carbone qui contribue à rendre infect le gaz de l'éclairage, si l'on faisait passer ce gaz, refroidi, au travers d'un filtre plein de fragments de soufre : il suffirait ensuite de distiller la solution pour reprendre le soufre.

On pourrait d'ailleurs utiliser le sulfure de carbone recueilli, en le brûlant dans l'air, car il se convertit en acide carbonique et acide sulfureux (*voy.* plus loin la préparation et les applica-

Digitized by Google

tions de l'acide sulfureux et des sulfites). En présence de l'acide azotique, la vapeur de sulfure de carbone dépose du soufre, une flamme d'un blanc bleuâtre apparaît dans le tube en verre, il se produit des vapeurs rutilantes et de l'acide sulfurique. On appelle aussi le sulfure de carbone *acide sulfocarbonique*, parce qu'il s'unit avec les protosulfures métalliques, et forme alors des sels bien définis. Le sulfure de carbone dissout l'iode qui le colore en violet. On profite de cette propriété pour constater, dans une solution saline, la présence des iodates ou des iodures : on verse dans ces solutions un dixième environ de leur volume de sulfure de carbone, qui forme une couche distincte; il suffit alors d'ajouter quelques gouttes de chlore qui, déplaçant de l'iodure l'iode, celui-ci par l'agitation se dissout dans le sulfure de carbone qui se colore en violet.

S'il s'agissait de reconnaître un iodate, on ajouterait au lieu de chlore quelques gouttes d'acide sulfureux qui, s'emparant de l'oxygène, formerait un sulfate mettant aussitôt en liberté l'iode dont la présence se manifesterait par la coloration violette du sulfure de carbone. On a constaté et appliqué ses propriétés anesthésiques et vénéneuses pour détruire les rats et les insectes.

L'eau en ébullition, sous la pression ordinaire, n'altère pas le sulfure de carbone; cette observation est importante relativement à la rectification en grand et aux applications de ce composé.

M. A. Girard a démontré que l'hydrogène agissant sur le sulfure de carbone se substitue à un des 2 équivalents de soufre. $2H + CS^2 = CSH + HS$. Le nouveau composé exhale une odeur forte, il est cristallisable et se sublime à $+ 150^0$ sans décomposition. Le sulfure de carbone et le chloroforme se peuvent dissoudre mutuellement en grandes proportions.

D'après M. Zeise, l'acide sulfhydrique forme avec le sulfure de carbone une combinaison peu stable; il peut lui-même dissoudre partiellement ou en totalité les résines, les *gommes-résines*, les *baumes*, les bitumes, les camphres, la cire, les substances grasses neutres et les acides gras, le blanc de baleine, l'éther, les acides camphorique, benzoïque, cinnamique, la paraffine (beaucoup plus à chaud qu'à froid).

Le sulfure de carbone en vapeur exerce une action énergique sur les oxydes métalliques chauffés au rouge : par son carbone il enlève l'oxygène et le soufre s'unit au métal. M. Frémy a obtenu ainsi des sulfures qu'il n'avait pas été possible de préparer autrement.

Digitized by Google

Sa volatilité rapide détermine un abaissement de température qui peut, à l'aide du vide, atteindre — 60°.

2. Fabrication.

L'importance de ses applications actuelles m'a décidé à décrire la préparation manufacturière du sulfure de carbone, avec des appareils nouveaux : on l'obtient dans les laboratoires au moyen de l'appareil indiqué figure 24.

Une cornue en grès A de 2 litres, munie d'un ajutage B faisant corps avec elle, reçoit un tube en porcelaine C, luté dans la hauteur de l'ajutage avec du mortier de terre à four. Le tube, ouvert aux deux bouts, se ferme à volonté par un bouchon.

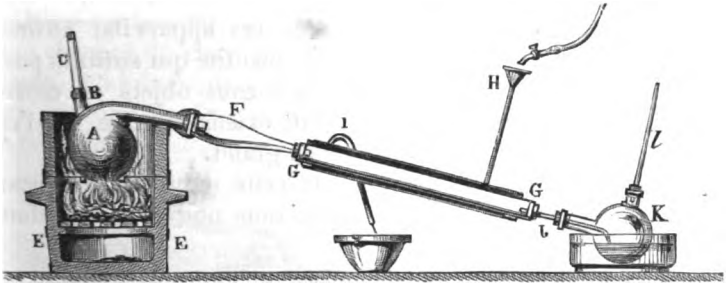


Fig. 24.

Ayant rempli jusqu'au col cette cornue avec des fragments de charbon de bois, on la pose dans un fourneau E, on y adapte une allonge F, puis un réfrigérant à double enveloppe G. A ce réfrigérant est adapté un tube J qui se rend dans un ballon K; la tubulure de ce ballon reçoit un tube *l* destiné à conduire les gaz et vapeurs dehors ou dans une cheminée ayant un bon tirage.

Les choses en cet état, on chauffe graduellement la cornue, et lorsque sa température atteint le rouge clair, on jette un petit morceau cylindrique de soufre dans le tube C, qu'on rebouche aussitôt; on réitère cette manœuvre de 2 en 2 minutes. Le passage de la vapeur dans l'allonge F peut guider pour accélérer ou ralentir les projections.

Chaque fois que le soufre tombe dans la cornue, il est mis en vapeur, et, rencontrant un excès de charbon à une haute température, il brûle une partie de ce charbon et forme du sulfure de carbone qui entraîne toujours un excès de soufre échappé à la réaction. Les vapeurs se condensent en partie dans l'allonge F et le réfrigérant G; le liquide produit s'écoule dans le ballon K.

Digitized by Google

On a le soin d'entretenir un petit courant d'eau dans le réfrigérant à l'aide d'un robinet et de l'entonnoir H; l'eau froide s'introduit dans la double enveloppe, et l'ajutage I fait écouler l'eau chaude au dehors par un caniveau.

Le sulfure de carbone occupe le fond du ballon, recouvert par l'eau que l'on y avait introduite; on le débarrasse du soufre en excès par une distillation dans une cornue de verre chauffée au bain-marie d'eau. Si on veut l'avoir plus pur encore, il faut le mettre en contact, dans un flacon, d'abord avec de l'hydrate d'oxyde de plomb qui élimine des traces d'hydrogène sulfuré en produisant de l'eau et du sulfure de plomb; puis on le décante sur du chlorure de calcium, qui s'empare de l'eau; on doit alors le distiller une deuxième fois dans une cornue et un ballon bien desséchés. On pourrait obtenir, avec ces appareils, environ 1 litre de sulfure de carbone par jour, quantité qui suffirait pour vulcaniser un assez grand nombre de menus objets en caoutchouc, mais cette application a pris une extension telle, que l'on a dû fabriquer le sulfure de carbone en grand.

On doit à M. Deiss la création de cette industrie, plusieurs de ses perfectionnements et des applications nouvelles du sulfure de carbone (*).

Les premiers appareils se composaient d'un seul cylindre en fonte produisant environ 100 kilogr. de sulfure de carbone par jour.

Il est probable qu'on obtiendrait économiquement des vases plus résistants en les fabriquant avec l'argile à creusets de verrerie, et recouvrant la surface interne d'un vernis vitreux qui boucherait les pores et préviendrait les fuites (**).

Cette substitution économique, indiquée dans nos précédentes éditions, a été réalisée par M. Deiss, qui, d'ailleurs, est parvenu à développer cette fabrication en réunissant dans une seule enveloppe de maçonnerie 4 cylindres verticaux, autour desquels circule la flamme d'un foyer latéral commun.

(*) En 1840, le sulfure de carbone rectifié se vendait 50 fr. le kilogr. En 1848, M. Deiss le livra au prix de 8 fr. M. Deiss et MM. Aubert et Gérard le vendent aujourd'hui 50 cent. : il coûte donc 1000 fois moins qu'en 1840 et 16 fois moins qu'en 1848.

(**) L'enduit peut se préparer en fondant ensemble : flint glass (cristal) 130, carbonate de soude 20, et acide borique 12. On coule sur une plaque de fonte froide; la masse vitreuse est alors pulvérisée, délayée dans de l'eau gommeuse et appliquée au pinceau sur les parois internes de chacun des vases.

Digitized by Google

Chacun des 4 cylindres ayant $1^m,80^c$ de haut et $0^m,50^c$ de diamètre intérieur, est muni au bas d'un manchon concentrique haut de 15^c, supportant un disque troué en terre formant *grille;* celle-ci reçoit dans une ouverture un peu conique le bout du tube vertical abducteur du soufre, une deuxième ouverture dans l'obturateur reçoit le tube de dégagement des vapeurs, et une troisième ouverture, plus grande, sert à charger le charbon : elle reste close dans les intervalles entre ces chargements; l'opération étant continue, on fait en 24 heures 3 charges de charbon qui emplissent les 4 cylindres dans chacun desquels on introduit, à des intervalles égaux, de 3 en 3 minutes, des charges de $312^{gr},5$ en deux cartouches, contenant chacune 156 à 157 grammes de soufre grossièrement pulvérisé (on laisse réchauffer pendant 1 heure un quart après chacune des 3 charges du charbon), les 4 cylindres reçoivent en 24 heures chacun 125 kilogr. de soufre, ou ensemble 500 kilogr.; ces cylindres ont une durée qui varie de 1 à 6 mois, évaluée à 2 mois en moyenne.

Fig. 25.

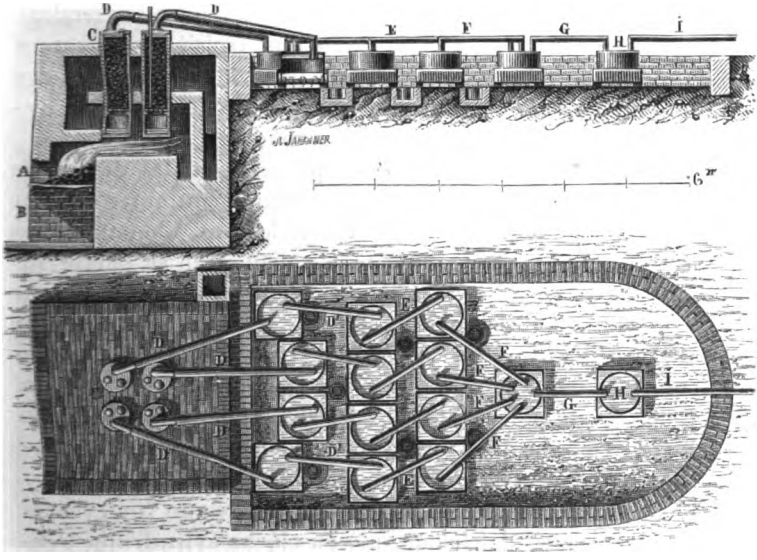


Fig. 26.

La figure 25 indique par une coupe verticale et la figure 26 par un plan horizontal le fourneau A et les 4 cylindres C en ar-

Digitized by Google

gile réfractaire. On voit que du foyer A en avant-corps, la flamme, pour se rendre dans la cheminée commune, se dirige d'abord sous les cornues ou cylindres soutenus par des tasseaux en briques; elle circule librement entre l'enveloppe en maçonnerie et les parois externes des cylindres, chacun de ceux-ci contient un faux fond troué reposant sur le manchon cylindrique qui forme une saillie intérieure circulaire; dans un trou de ce faux fond s'engage le bout extérieurement conique d'un tube de 5 centimètres de diamètre en argile, dont le bout supérieur traverse le couvercle ou obturateur du cylindre qu'il dépasse de 25 centimètres. Une deuxième ouverture pratiquée dans le même obturateur reçoit le bout d'un tube coudé D, de 8 centimètres de diamètre, servant au dégagement des gaz et vapeurs qui se rendent au réfrigérant décrit plus loin. Enfin une troisième ouverture de 15 centimètres de diamètre est destinée à recevoir la large douille d'un entonnoir chaque fois que l'on veut charger le cylindre de braise ou de charbon de bois tendre.

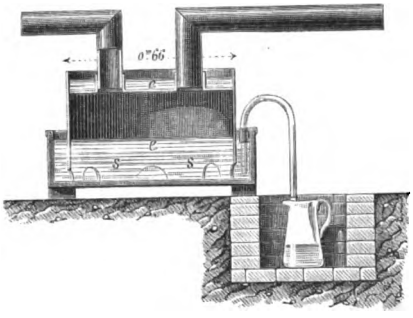


Fig. 27.

La figure 27 montre par une coupe verticale les détails de l'un des 18 vases en tôle ou en zinc communiquant entre eux par des tubes et qui constituent l'appareil réfrigérant. Chacun de ces vases cylindriques a 66 centimètres de diamètre, sa partie inférieure ouverte et à bords échancrés plonge dans une cuvette plus large contenant de l'eau un peu au-dessus des échancrures S, S, de façon à former un lut d'eau qui laisse passer les liquides condensés en fermant toute issue aux gaz et vapeurs. Le faux fond C de ce vase porte, ainsi que les autres, deux tubulures qui doivent recevoir des tubes recourbés en siphon pour faire communiquer tous les vases entre eux, et le premier, avec le tube abducteur, des produits volatils de chaque cornue (ou cylindre en argile); les parois de chaque vase ou cloche cylindrique s'élevant de 10 centimètres plus haut que le faux fond, contiennent l'eau versée sur ceux-ci, qui sert à refroidir ce faux fond supérieur ainsi que les deux ajutages.

Les détails ci-dessus permettront de comprendre la disposition

Digitized by Google

générale indiquée figures 25 et 26, comprenant l'appareil complet d'un fourneau à 4 cylindres et le réfrigérant formé de 18 vases à cloches semblables. Pour chaque groupe de 4 vases une cavité cylindrique située au-dessous du fond des cuvettes permet de *siphoner* (soutirer au siphon) le produit liquide (sulfure de carbone) rassemblé au fond de chaque cuvette; on peut aussi mettre en communication toutes les cuvettes par des siphons constamment amorcés, de sorte qu'il suffit de soutirer le liquide du dernier vase K′ de l'appareil réfrigérant pour vider toutes les cuvettes.

Ainsi donc les gaz et vapeurs sortis des 4 cornues circulent par les tubes EFGHI dans les 18 cloches (*), et de la dernière se dirigent par le tube I dans une cheminée de l'usine soit directement, soit, mieux encore, après avoir passé dans des épurateurs (semblables aux épurateurs à gaz décrits à la fin du 2e volume) au travers de trois couches de chaux hydratée pulvérulente; on retient ainsi le gaz acide sulfhydrique, qui par son odeur nauséabonde était naguère une cause de grave incommodité pour le voisinage (**).

Voici comment s'effectue la fabrication du sulfure de carbone dans cet appareil : on remplit les 4 cornues de charbon, on ferme à l'aide d'obturateurs et de lut les ouvertures où étaient engagées les douilles des entonnoirs, on élève à l'aide du foyer alimenté de houille la température des cornues et du charbon qu'elles renferment jusqu'au rouge clair. C'est seulement alors que l'on commence à introduire le soufre préalablement disposé dans des enveloppes cylindriques ou cartouches en papier; 2 cartouches formant une charge sont introduites à tour de rôle dans chacun des tubes KF, qui les conduit verticalement sous le faux fond de chaque cornue, on bouche aussitôt l'extrémité supérieure de ce tube avec un tampon de glaise ou argile plastique détrempée qu'enveloppe un nouet de linge. Les charges de soufre se succèdent, comme nous l'avons dit, de 3 en 3 minutes, au bout de 7 à 8 heures le charbon partiellement consumé par la vapeur de soufre doit être remplacé; on suspend l'introduction du soufre et l'on remplit à l'aide de l'entonnoir en tôle chacun des cylindres de charbon de bois; on ferme l'ouverture et l'on chauffe

(*) L'ensemble de cet appareil condensateur est entouré d'un mur d'appui en maçonnerie, recouvert de dalles ou de plats-bords, qui retient sensiblement dans cette enceinte la vapeur mêlée à l'air et plus lourde que l'air ambiant.

(**) Il reste toutefois une très-petite quantité du gaz infect, observé par M. A. Girard, ainsi composé : CS + H.

Digitized by Google

durant 1 heure 3/4 environ pour atteindre la température utile à la réaction indiquée plus haut. Ainsi donc le chargement du charbon se renouvelle trois fois en 24 heures; il reste 20 heures pour les charges réitérées du soufre et 4 heures pour les 3 chargements et chauffages du charbon.

Quant au soutirage du sulfure de carbone condensé sous les cloches et recueilli dans les cuvettes, il s'effectue sans difficulté et dans tout le cours des opérations; seulement on doit profiter de chaque interruption hebdomadaire pour enlever le soufre entraîné dans les quatre premiers vases ou cloches où il se dépose en masses cristallines.

Tout le sulfure de carbone obtenu ainsi est ensuite rectifié soigneusement avant d'être livré au commerce pour les applications énumérées plus loin. Naguère la rectification se pratiquait dans des alambics en zinc chauffés au bain-marie, et d'une contenance de 200 litres environ, disposés suivant le dessin figure 32, page 167. M. Deiss l'effectue depuis plusieurs années en opérant dans de grandes chaudières en tôle à fond plat, ayant une longueur de 3 mètres, une largeur de 2 mètres et 1 mètre de hauteur sous le couvercle bombé (*). Cette chaudière distillatoire reçoit pour une seule opération 5000 kilogr. de sulfure à rectifier, elle est munie d'un trou d'homme à sa partie supérieure et communique par six tubes recourbés en col de cygne avec six serpentins verticaux plongeant dans de l'eau qui se renouvelle à volonté. Au fond de la chaudière et dans un plan horizontal sont disposés deux serpentins indépendants pour le chauffage (recouverts d'un faux fond troué): le premier, chauffant par contact, reçoit d'abord la vapeur qui doit porter tout le liquide à + 48° C^x. La distillation ménagée aussitôt commence, elle dure 3 ou 4 jours. 100 kilogr. de vapeur d'eau suffisent en se condensant pour volatiliser 650 kilogr. environ de sulfure de carbone; les produits peuvent être fractionnés pour des usages divers : les premiers contiennent les plus fortes proportions des composés plus volatils à odeur forte (HS et CS + H); arrive ensuite le sulfure de carbone plus pur que l'on met à part; enfin quelques heures avant la fin de la distillation il passe du sulfure entraînant des traces de soufre et qu'on peut faire écouler dans un

(*) Le couvercle devrait toujours être entièrement recouvert de corps non conducteurs afin d'éviter une déperdition de chaleur qui fait condenser et retomber le sulfure de carbone dans la chaudière.

Digitized by Google

récipient spécial; il faut alors chasser la totalité du sulfure de carbone qui reste au fond de la chaudière avec le soufre précipité avant la fin de la rectification : c'est dans ce but que par le deuxième serpentin troué on injecte de la vapeur d'eau dans toutes les parties de la chaudière. Cette vapeur, en raison de sa température de 100 degrés et de l'espace qu'elle renouvelle, entraîne la totalité du sulfure de carbone qui se condense avec elle, et occupant le fond du récipient, se trouve constamment recouverte d'une couche d'eau de condensation qui s'oppose à la déperdition du sulfure liquide.

Après le refroidissement, un ouvrier entre dans la chaudière bien ventilée et il enlève tout le dépôt de soufre. Cet appareil rectificateur est en définitive exactement disposé comme dans la deuxième partie de l'appareil complet d'extraction des huiles et fonctionne de même (*voy.* p. 175).

Le sulfure de carbone rectifié s'expédie en barils cylindriques A de tôle, ayant 75 centimètres de haut et 60 centimètres de diamètre, à fonds rentrés et bords saillants (fig. 28); un ajutage B fermant à vis et rondelle de cuir clôt hermétiquement ce baril. En ouvrant l'ajutage on soutire au siphon tout le sulfure avec le moins possible de chances d'accident.

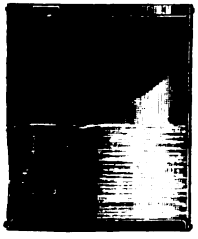


Fig. 28.

Voici le compte de fabrication du sulfure de carbone en supposant deux appareils complets de chacun 4 cornues fonctionnant à la fois six jours par semaine pendant toute l'année :

	Soufre : 1000 kil. à 20 fr. = ...	200		
	Braise : 10 sacs = 300^k = ...	40		
Main-d'œuvre.	4 hommes de jour, 4 — de nuit, 2 — pour piler le soufre, ...	44		
	4 enfants pour préparer le papier, 4 enfants p^r faire ou emplir les cartouches,	12	.....	384^f
Combustible, coke, 40 hectolit. à 1 fr. 20 c.....		48	A déduire :	
Frais de rectification, nettoyages, interruptions et intérêts.....		40	Soufre repris 150^k	30
			Dépense nette...	354 = 800^k
Produit de 800 kil. vendus à 50 c. = ...				400
(1 kil. revient à 44 fr. 25 cent.)			Bénéfice = ...	46^f

Lorsque le prix du soufre raffiné en canons s'élève à 24 fr. les 100 kil., l'accroissement de dépense pour 1000 kil. est de 40 fr. La somme des dépenses = 404^f

A déduire pour le soufre repris dans les premiers réfrigérants et le résidu de la rectification, 150 kil..... = 36

Dépense nette..... = 368^f

Le montant de la vente de 800 kil. de sulfure de carbone à 50 cent.... = 400

La différence ou le bénéfice net se trouve réduit à..... 32^f

Digitized by Google

Mais si dans ce cas on porte le prix du sulfure de carbone à 55 c. le kilogr., le produit de la vente sera de 440 fr. et le bénéfice net de 72 fr.

Si l'on cherche à se rendre compte des pertes éprouvées dans cette opération, ce qui est toujours utile en vue de connaître la limite des perfectionnements théoriques, on trouve :

1° Sur le charbon : 800^k du sulfure obtenu équivalent à $426^k,3$ de carbone, les 300^k de charbon de bois (sauf l'humidité et les substances étrangères) représenteraient une perte de 176 ou plus de 50 pour 100.

2° Sur le soufre : 800^k $CS^2 = 673,7$ de soufre + les 150^k repris $= 823,7$: donc sur les 1000^k employés la perte serait de $176^k,3$ ou de 17,63 pour 100.

M. Gérard, de Grenelle, a perfectionné plusieurs des appareils et ustensiles destinés à fabriquer, épurer et emmagasiner le sulfure de carbone.

La figure 29 ci-contre indique l'appareil à produire et condenser ce composé.

Le vase C dans lequel s'effectue la combinaison (combustion du charbon incandescent par le soufre en vapeur) est chauffé à l'aide d'un foyer A, B, surmonté d'une voûte et des carneaux qui laissent passer la flamme enveloppant toutes les parois extérieures du vase avant de se diriger par les ouvreaux supérieurs vers la cheminée.

Ce vase, en fonte épaisse de 4 centimètres, présente une section elliptique (fig. 30) de 1 mètre sur 40 centimètres. Sa hauteur est de 2 mètres (*).

A la partie inférieure, un ajutage latéral à bride fermant par une sorte de clapet en fonte E, à charnière, sert à charger le soufre aux instants convenables et sans déperdition sensible.

Le fond supérieur est surmonté d'une buse fermant à volonté par un tampon F′ épais, également en fonte. Un tube FG incliné, attenant à la buse, s'adapte par une bride au récipient intermédiaire en tôle, dont toute la partie inférieure, maintenue par une armature à tiges vissées, peut être ôtée et replacée facilement.

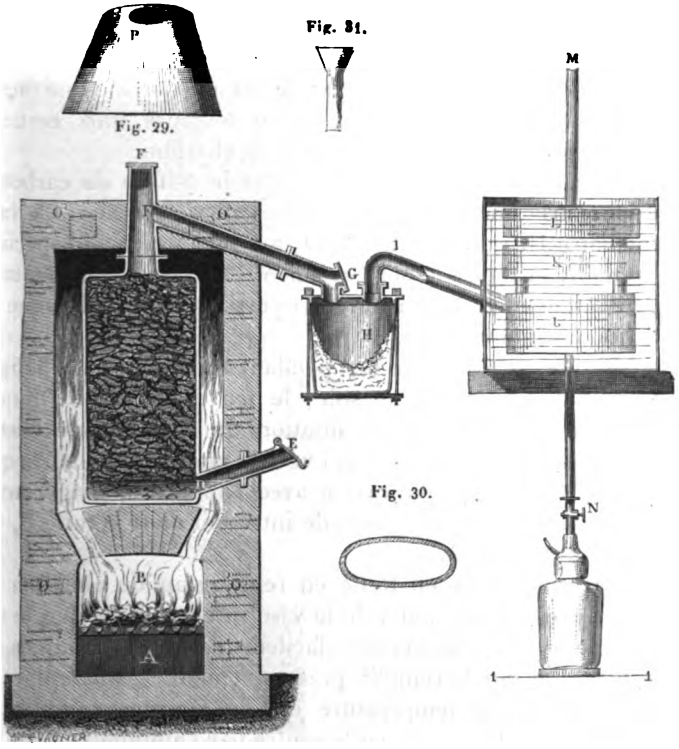
Au bout du tube incliné se trouve une bride, fermée par un

(*) On parviendra, sans doute, à les confectionner en argile réfractaire, comme les cornues à gaz (*voy.* à la fin du 2e volume); alors il conviendra de rendre la fabrication continue, de jour et de nuit; la résistance au feu, pour une égale quantité de produits, serait augmentée.

Digitized by Google

obturateur G, que l'on ôte lorsqu'on doit, à l'aide d'un tampon en linge enfoncé dans le tube incliné, intercepter la communication entre le vase distillatoire et toutes les capacités au delà (vase intermédiaire H et condensateur J, K, L), qui renferment du sulfure de carbone liquide et en vapeur, facilement inflammable.

Le réfrigérant ou condensateur est composé des 3 vases cylindriques en zinc J, K, L, communiquant : le vase inférieur, d'un côté, avec le récipient intermédiaire H et par la partie supérieure à l'aide de trois tubes verticaux, avec chacun des deux vases superposés K, L, le dernier portant un tube de dégagement M, qui s'élève au-dessus de la toiture du hangar conduisant à l'air libre les gaz et vapeurs non condensés.



Le premier vase du réfrigérant L sert à la fois à condenser, par ses larges surfaces, les vapeurs de sulfure de carbone, et à contenir le liquide produit de cette condensation et de celle qui s'effectue dans les deux autres vases cylindriques superposés.

Digitized by Google

Ce liquide est à volonté soutiré par le robinet N.

Les trois vases cylindriques, ainsi que les tubes qui les font communiquer et les supportent, se trouvent plongés dans le bain d'eau que contient un réservoir cylindrique de 1 mètre et demi de diamètre et 1 mètre et demi de hauteur, dont on peut renouveler l'eau comme dans un réservoir de serpentin ordinaire.

L'opération se conduit comme dans l'appareil ci-dessus décrit : on charge d'abord le vase en fonte C avec 700 litres de charbon de bois concassé ou de braise, à l'aide de l'entonnoir en tôle (fig. 31). L'entonnoir étant retiré, on pose l'obturateur F′ (fig. 29) qui est immédiatement luté.

La température étant ensuite portée au rouge vif dans toute la masse charbonneuse, on introduit graduellement par l'ajutage latéral E le soufre qui se fond, est volatilisé, brûle le charbon en traversant la masse incandescente; le sulfure de carbone (acide sulfocarbonique) ainsi formé entraîne toujours une certaine quantité de soufre échappé au contact du charbon.

Le soufre, beaucoup moins volatil que le sulfure de carbone, se condense avec une partie du dissolvant et cristallise dans le vase intermédiaire H, qui, effectivement, a pour destination spéciale de le retenir, et d'où on peut aisément l'extraire en démontant le vase conique en tôle qui forme sa partie inférieure lorsque la distillation est interrompue.

Les additions de soufre ont lieu pendant 10 heures (1 kil. 375 gr. par 3 minutes) : du matin au soir; le feu est alimenté durant la nuit, afin d'achever la volatilisation du soufre et de laisser l'excès de charbon ou braise à nu vers le matin. C'est alors que l'on intercepte la communication avec l'appareil réfrigérant à l'aide d'un tampon de linge humide introduit dans le tube F, G, en ôtant l'obturateur G.

On recharge le vase en fonte en remplissant de charbon (*) toute sa capacité libre; on vide le vase intermédiaire (en le retournant pour faire tomber très-facilement le cône tronquée de soufre cristallin qui le remplit presque à moitié), on replace le vase, et, lorsque la température est de nouveau rétablie au rouge vif, on ajoute peu à peu le soufre par l'ajutage latéral.

(*) Les vapeurs qui peuvent encore se dégager pendant le chargement sont conduites par une hotte en tôle P vers la cheminée.

Digitized by Google

On peut obtenir en 24 heures 200 litres de sulfure de carbone pesant 258 kilogr. pour 217 kilogr. de soufre utilisés (sur 275 employés dont 35 repris) et 41 kilogr. de charbon consumés utilement sur 110 kilogr. employés.

Le vase en fonte était naguère hors de service au bout de 8 à 15 jours. M. Gérard est parvenu à prolonger sa durée 2 à 3 mois et au delà, en recouvrant d'un enduit d'argile les parois extérieures et surtout en augmentant l'espace entre ces parois et celles du fourneau, de façon à ce que la flamme ne touche plus le vase qui se trouve dès lors chauffé par le rayonnement de l'enveloppe en briques réfractaires. La figure 32 montre par une coupe hori-

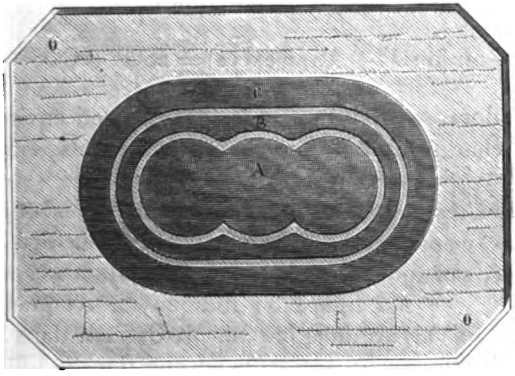
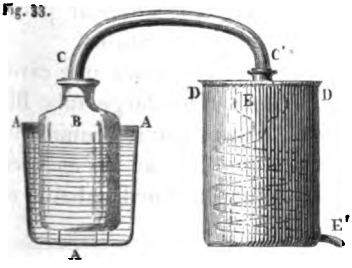


Fig. 32.

zontale ces dispositions nouvelles : A, cylindre en fonte (représentant l'intersection de 3 cylindres et ainsi consolidé par 3 nervures qui aident à la pénétration de la chaleur); B, circonvallation en briques courbes de 4° d'épaisseur; C, intervalle dans lequel circule la flamme; O, maçonnerie en briques réfractaires.

Fig. 33.



3. Épuration.

L'épuration du sulfure de carbone a lieu dans un alambic en zinc (fig. 33). La cucurbite est chauffée au bain-marie et la vapeur condensée dans le serpentin fournit le liquide épuré mar-

Digitized by Google

quant 31° à l'aréomètre Baumé, ou pesant 1293 grammes le litre à 0° (*).

4. Emmagasinement.

On doit prendre de grandes précautions dans la préparation, l'emmagasinement et l'emploi de ce liquide, car sa vapeur peut se former à la température ordinaire en proportions suffisantes pour rendre l'air insalubre (ou toxique même dans des espaces clos). Cette vapeur, facilement inflammable à l'approche d'une bougie allumée ou d'un corps quelconque en combustion, pourrait occasionner un incendie en produisant d'ailleurs trois gaz irrespirables ou très-insalubres, les acides sulfureux et carbonique, plus l'azote, résidu de la réaction :

$$CS^2 + \text{air (ou } O^6 + \text{Az en excès)} = 2SO^2 + CO^2 + \text{Az}.$$

On doit donc se préoccuper des dangers qui environnent les personnes chargées des différentes préparations, emmagasinement et transvasement du sulfure de carbone.

Il faut que les ateliers et magasins soient isolés et bien ventilés, que les récipients, d'une dimension un peu forte, soient faciles à vider, sans pouvoir être renversés ni fracturés.

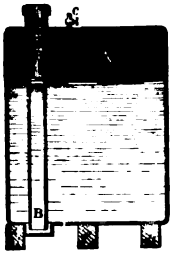


Fig. 34.

La figure 34 indique un récipient de cette nature imaginé par M. Gérard, dans la vue d'éviter les accidents en question.

Ce récipient est cylindrique, en zinc, et peut avoir une capacité de 100 litres. On en dispose un certain nombre, 10, 20, 30, sur un bâti en charpente, élevé de 1 mètre au-dessus du sol, autour d'un magasin spécial, isolé et de construction légère, percé de larges baies de portes que l'on ouvre pendant les décantations.

Chacun des récipients porte à sa partie inférieure une cavité cylindrique dans laquelle s'engage le bout d'un large tube BB, retenu par son bord supérieur rabattu, qui recouvre, comme un couvercle, les bords de l'ajutage supérieur fixé au même récipient. On ferme hermétiquement le joint du bord rabattu en collant une bande de papier tout autour.

(*) Nous avons vu comment on a remplacé avec grand avantage cet alambic par un appareil rectificateur d'une capacité 20 fois plus grande, chauffé par la vapeur indirectement, puis directement à volonté (p. 111).

Digitized by Google

Il est facile de remplir le récipient en versant par un entonnoir le sulfure de carbone dans le tube plongeur, et ouvrant le robinet C du dégagement d'air. On ferme ensuite ce robinet et l'on verse dans le tube un peu d'eau qui surnage le sulfure et en prévient l'évaporation. On recouvre d'ailleurs l'orifice d'une plaque en pierre ou en zinc.

Lorsqu'on veut soutirer une partie du liquide, on plonge un siphon (fig. 35) à branche recourbée et amorcée d'avance dans le tube B'B''; on ouvre le robinet F et l'écoulement a lieu. Un seul siphon suffit pour tous les vases.

Fig. 35.

5. Applications.

Le bas prix auquel on obtient ce produit a permis de l'appliquer à divers usages auxquels il ne pouvait naguère être employé.

Une des premières applications utiles a été faite pour la sulfuration (vulcanisation) du caoutchouc, suivant le procédé de Parkes, perfectionné en France par M. Peroncel et M. Gérard; celui-ci s'en est en outre servi avec avantage pour la préparation des pâtes de caoutchouc, à interposer entre deux étoffes pour confectionner des manteaux, blouses et autres vêtements imperméables; on emploie dans les laboratoires le sulfure de carbone pour dissoudre et épurer par filtration la gutta-percha (*voy.* plus loin les industries exercées sur le caoutchouc et la gutta-percha), et pour extraire de diverses substances les corps gras, la paraffine, l'iode et le brôme; quelquefois on en fait usage pour assurer la conservation du blé en détruisant les insectes dans les silos et dans les greniers (*voy.* Blé, 2e volume).

Digitized by Google

EXTRACTION DES HUILES ET GRAISSES DES TOURTEAUX ET DE DIVERS RÉSIDUS.

C'est à M. Deiss que l'on doit les applications du sulfure de carbone à l'extraction manufacturière des huiles et de diverses autres matières grasses, neutres ou *acidifiées*, de la cire, etc., engagées dans des marcs pressés, tourteaux et autres résidus de plusieurs industries. Nous présenterons une énumération sommaire des résidus de ce genre, puis nous donnerons la description de l'appareil employé dans plusieurs usines de M. Deiss et de ses concessionnaires en France, en Italie, en Angleterre et en Belgique.

1° Les dépôts bruns dits *glycérine goudronneuse*, provenant de la *saponification sulfurique*, préparatoire à la distillation des *acides gras*, notamment de l'huile de palme (*voy.* plus loin les industries stéariques); on en extrait dans l'appareil ci-après décrit 18 à 20 pour 100 d'acides gras, naguère perdus et maintenant obtenus tout préparés pour la distillation. Ces dépôts doivent être (ainsi que les cambouis, graisses de cuisine, etc.) mélangés avec de la sciure de bois, afin de faciliter la filtration du dissolvant.

2° Les cambouis bruns provenant des substances grasses employées au graissage des essieux de wagons et autres voitures; ces résidus doivent être d'abord traités à chaud par l'acide sulfurique, lavés et séchés pour décomposer l'émulsion savonneuse et mettre à nu la matière grasse.

3° Les étoupes et chiffons gras qui ont servi au nettoyage et au graissage des parties frottantes des machines sur les chemins de fer, dans les filatures, etc. Ces filaments et lambeaux de tissus sont assez perméables pour être traités par le sulfure de carbone sans mélange de sciure de bois. On réalise ainsi un triple avantage en utilisant des matières grasses autrefois perdues, rendant propres à un nouveau service les filaments et tissus, enfin prévenant les dangers d'incendie toujours imminents, lorsque ces étoupes et chiffons imprégnés de corps gras, au lieu d'être enfermés dans des vases de tôle, puis expédiés à l'usine de dégraissage, étaient abandonnés en tas plus ou moins volumineux dans les coins des ateliers, et absorbaient assez énergiquement l'oxygène de l'air pour s'enflammer spontanément.

Digitized by Google

4° Les résidus lavés et pressés de l'extraction de la cire d'abeilles, qui étaient vendus comme engrais 18 à 20 fr. les 100 kil.; pour cet usage ils ont tout autant et plus d'efficacité après qu'on en a extrait pour une valeur double d'une cire jaune, applicable au frottage des meubles, des parquets et carrelages.

5° Les sciures de bois après qu'elles ont servi à filtrer les huiles de graines épurées par l'acide sulfurique; les tourteaux de ces sciures fortement pressées cèdent encore 15 à 18 d'huile pour 100 de leur poids.

6° Les fèces acides ou dépôts boueux des huiles battues avec 25 pour 100 d'acide sulfurique; ces dépôts contiennent 50 pour 100 d'huile que le sulfure de carbone extrait après qu'on les a lavés à l'eau bouillante, afin de décomposer les acides sulfuriques gras, séchés, puis mélangés avec la sciure.

7° Les fragments d'os des animaux de boucherie provenant de la consommation des viandes alimentaires; ces débris osseux ramassés dans les rues ou recueillis chez les particuliers et dans divers établissements constituent la matière première de la fabrication du *noir animal;* on en récolte annuellement en France plus de 20 millions de kilogr., qui, après avoir fourni de la graisse, puis du charbon d'os, retournent à l'agriculture sous le nom de noir des raffineries, comme nous le verrons à la fin du 2e volume; ce que nous devons seulement dire ici, c'est qu'au lieu d'obtenir par les moyens usuels environ 7 de graisse de 100 d'os gras, on en extrait à l'aide du sulfure de carbone 10 à 12 (*voy.* plus loin pour les dispositions particulières pour leur traitement dans l'appareil Deiss).

8° Les tourteaux des graines oléagineuses (colza, sésame, œillettes, pavots, cameline, lin, arachides), toutes les fois que diverses circonstances ne permettent pas de les utiliser pour nourrir ou engraisser les animaux (*); en tout cas, avant de soumettre les tourteaux à l'action du sulfure de carbone, on doit les concasser au moyen de cylindres cannelés, en fragments gros comme la moitié d'une noix : ils présentent en cet état une surface suffisante pour que leur épuisement soit complet.

Si les tourteaux épuisés de matière huileuse par le sulfure de

(*) En réunissant à la récolte moyenne d'environ 364 000 000 de kilogr. les quantités importées 100 à 119 millions, on traite annuellement en France 480 millions de kilos de ces graines oléagineuses. La mise en consommation des graines étrangères a été, en 1863, de 105 638 917 kilogr. d'après nos états de douanes.

Digitized by Google

carbone sont impropres à la nourriture des animaux, ils sont au contraire plus favorables à l'alimentation des plantes, car les proportions de substances azotées et salines (des phosphates notamment) s'y trouvent naturellement accrues ; enfin, ni les huiles rancies enlevées par ce traitement, ni les moisissures et leurs séminules détruites sous l'influence toxique du sulfure de carbone, ne peuvent plus exercer sur les plantes les fâcheux effets que l'on a parfois constatés dans l'emploi, comme engrais, de tourteaux emmagasinés depuis longtemps.

Les tourteaux de graines oléagineuses qui n'ont subi qu'une seule pression semblent offrir plus d'avantage dans le traitement par le sulfure, que ceux qu'on a soumis à une double pression à chaud ; en effet, l'extraction mécanique donne dès la première pression la plus grande partie de l'huile ; en outre, pour obtenir environ la moitié de ce qui reste il faut *rebattre* les tourteaux et les chauffer avant de les livrer à la deuxième expression : on dépense donc plus que la première fois et l'on obtient moins de produit, celui-ci ayant, même à poids égal, une valeur moindre.

Le procédé chimique ne coûte pas plus lorsqu'il s'applique aux tourteaux de 1re, 2e ou 3e expression : or, dans le 1er cas on recueille 20 centièmes d'huile environ, au lieu de 10 que l'on obtient après la 2e pression ; l'excédant n'occasionne donc sensiblement aucuns frais, tandis qu'il aurait nécessité par le moyen mécanique une dépense au moins égale à celle de la 1re opération. On en peut conclure que lorsque le résidu de l'extraction chimique sera, comme engrais, apprécié par les cultivateurs à sa valeur réelle, la méthode la plus avantageuse consistera dans le traitement des tourteaux par le sulfure de carbone après une 1re expression (*).

9° Les *pains de creton* (résidus de la pression des suifs bruts fondus) retenant 20 centièmes de suif que l'on extrait en les traitant par le sulfure de carbone comme les tourteaux de graines.

10° Les détritus de cacao rejetés de la préparation alimentaire et dont on peut extraire par le même dissolvant ce qui reste de la substance butyreuse (*beurre de cacao*).

(*) La quantité de tourteaux, deux fois pressés, journellement obtenus à Marseille, s'élève à 200 000 kilogr., représentant au moins 20 000 kilogr. d'huile, ou pour une année de travail de 300 jours, 6 millions de kilogr. M. Deiss vient de monter une usine dans cette localité pour traiter par le sulfure de carbone les tourteaux oléagineux.

Digitized by Google

11° Les résidus ou *marcs* d'olives; on trouve ces résidus sous deux états différents, suivant le système adopté pour extraire l'huile des olives en Italie, où les plus grandes masses de ces résidus se rencontrent; une partie est actuellement exploitée à l'aide du sulfure de carbone par les procédés et avec les appareils de M. Deiss ci-après décrits :

Le résidu des olives simplement écrasées et pressées est nommé *sanza*. Cette matière la plus abondante contient, outre la pulpe du fruit, les noyaux qui en augmentent le volume et le poids sans rien ajouter à leur rendement (*).

La seconde sorte de marc d'olives est désignée en Italie sous le nom de *buccia;* voici comment on l'obtient :

Les fabricants (*frullini*) d'huile de recense achètent les marcs dits *sanza*, les soumettent dans l'eau à une ébullition qui permet d'en séparer les noyaux; ceux-ci en effet tombent au fond de la chaudière, la pulpe demeurée en suspension dans le liquide est jetée sur un tamis, puis portée à la presse. Quoique une certaine quantité d'huile soit entraînée avec l'eau par la pression, le marc, résidu compacte, ne renfermant pas de noyaux, contient plus de matière huileuse que la sanza : de là vient que les marcs séchés (*buccia*), brûlant avec une grande flamme, servent en Italie de combustible; que dans plusieurs localités on la met en réserve pour faire des feux de joie à l'occasion des fêtes nombreuses en ce pays; aussi son prix dépasse-t-il souvent la valeur vénale des 18 à 20 centièmes d'huile qui s'y trouvent contenus : on s'en procure donc assez difficilement des quantités considérables au prix qui permet d'en extraire avec avantage l'huile par le sulfure de carbone. Ces motifs ont décidé M. Deiss à faire construire pour l'exploitation de MM. Daninos et Cie, à Pise, des appareils très-grands afin de traiter principalement la *sanza*, qui ne renferme pas plus de 12 pour 100 d'huile. Le vase extracteur de ces appareils a une capacité de 21^m^ cubes, et peut traiter à la fois 12 500 kil. de sanza; les 2 appareils contenant 25 000 kil. donnent en 30 heures 2500 à 2700 kil. d'huile.

Le rendement du marc dit buccia desséché s'élève de 22 à 25 pour 100 (parfois à 28 centièmes lorsqu'il vient des Calabres,

(*) L'amande renfermée dans ces noyaux contient une huile que le sulfure de carbone pourrait atteindre et dissoudre si les noyaux étaient cassés, mais on évite de pousser jusque-là le broyage dans la première opération afin de prévenir un mélange de l'huile de noyaux, plus susceptible de rancir, avec l'huile bien meilleure sécrétée dans la pulpe (péricarpe charnu) des olives.

Digitized by Google

où l'expression des olives triturées est moins énergique). Nous décrivons ci-après un de ces grands appareils; nous ajouterons ensuite quelques nouvelles indications sur les moyens d'approvisionnement des matières premières et les applications des produits.

Les dispositions principales de l'ensemble d'un appareil sont indiquées par les deux figures ci-contre, représentant une coupe verticale et un plan de l'extracteur du récipient, du condensateur et de la chaudière à distiller (*).

Quant aux générateurs de la vapeur d'eau qui doit transmettre toute la chaleur nécessaire à raison de 100 kil. au moins pour distiller 650 kil. de sulfure de carbone, outre les quantités qui servent à éliminer les dernières portions de ce sulfure retenues par les huiles, pour vaporiser également ce qui reste interposé dans les marcs après la filtration et l'égouttage, enfin pour échauffer parfois le même dissolvant pendant la filtration et transmettre la force mécanique aux pompes aspirantes et foulantes, ces générateurs doivent être installés dans un bâtiment isolé (chez MM. Daninos ils sont distants de 28 mètres), afin d'éviter toute chance de communication de la vapeur inflammable du sulfure de carbone avec les foyers.

A, récipient en maçonnerie enduite de ciment romain (qui dépasse à l'un des bouts le réfrigérant I superposé); vers cette extrémité se trouve un trou d'homme, habituellement clos; dans ce récipient aboutissent le tube commun J du réfrigérant et le tube aspirateur H′ des pompes H; la longueur totale du récipient est de $6^m,60$, sa largeur de 2 mètres et sa profondeur de $1^m,80$.

Toute la partie de ce récipient (contenant 23^m cubes) qui peut se remplir de sulfure de carbone et d'eau est doublée de plomb (**).

B, extracteur à couvercle bombé en tôle; les bords rabattus

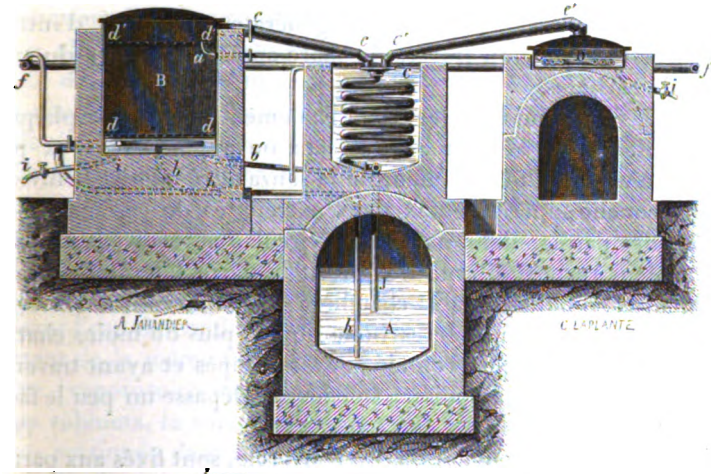
(*) L'appareil de laboratoire que j'ai fait connaître réalise la filtration et la distillation continues. Il peut donner une idée exacte de la théorie de cette extraction économique en grand (*voy.* les bulletins de la Société d'encouragement, tome XLIII (1844), p. 459; tome XLIV (1845), p. 535; et tome II, p. 524, du *Précis de chimie industrielle*, 4e édition).

(**) Suivant les dispositions de l'appareil construit par M. Deiss, à Pantin, près de Paris, le récipient, de même que l'enveloppe du réfrigérant, ainsi que la chaudière distillatoire, sont construits en tôle. Ils se soutiennent sans maçonnerie et leurs parois externes sont de toutes parts accessibles; quant à l'extracteur, qui peut recevoir des résidus acides de l'épuration des huiles, dits *glycérines* goudronneuses, etc., les parois et le fond sont en plomb, le couvercle seul est en tôle.

Digitized by Google

de cet extracteur sont fortement serrés contre les bords du couvercle à l'aide d'une double bride et de boulons articulés qui

Fig. 36.



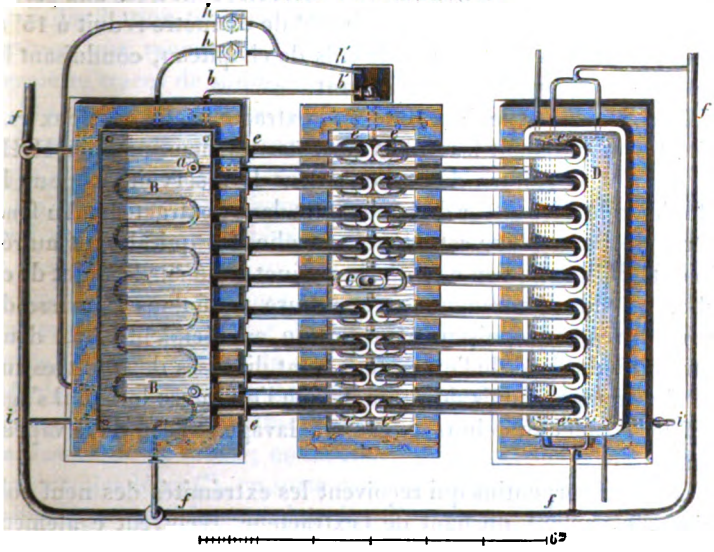


Fig. 37.

maintiennent la fermeture hermétique. Le vase extracteur a une capacité de 21 000 lit. et peut recevoir 12 500 kil. de sanza; au-dessus de son fond, à 15c, est disposé un faux fond mobile

Digitized by Google

troué comme une écumoire, formé de plaques juxtaposées, maintenu par des tasseaux et patins en tôle plombée; dans l'intervalle entre le fond et le faux fond, un serpentin troué, mis à volonté en communication par des robinets avec le tube commun abducteur de la vapeur d'eau des générateurs, permet d'introduire cette vapeur au travers du marc après l'égouttage du sulfure de carbone.

Un 2e faux fond mobile, troué également, formé de plaques juxtaposées reposant sur des tasseaux ou appuis fixés aux parois latérales, limite la hauteur de la sanza et régularise le niveau de la couche supérieure aux deux extrémités de ce faux fond, à 50c des parois; deux ouvertures circulaires reçoivent un tube trop-plein recourbé, qui, traversant la paroi latérale, se prolongent et aboutissent à la chaudière distillatoire D, où ils conduisent tout le sulfure de carbone liquide plus ou moins chargé d'huile, à mesure que, refoulé par les pompes et ayant traversé la masse de marcs à épuiser, son niveau dépasse un peu le faux fond supérieur.

Immédiatement au-dessous du couvercle, sont fixés aux parois de l'extracteur neuf gros tubes (de 20c de diamètre réduit à 15c à l'autre bout) faisant fonction de cols de chapiteau, conduisant la vapeur aux serpentins du réfrigérant.

Entre le fond et le faux fond de l'extracteur et à ses deux extrémités, aboutissent les tubes ouverts des deux pompes H, H, qui puisent le sulfure de carbone dans le réservoir A, pour le refouler et le faire filtrer de bas en haut dans l'extracteur. Au fond même de l'extracteur est adapté un tube BB′ qui aboutit au récipient, de sorte qu'en ouvrant le robinet posé sur le trajet de ce tube, on vide l'extracteur, et le sulfure resté dans la masse de sanza après son épuisement retourne au récipient. Aux deux extrémités du fond de l'extracteur sont disposés deux autres tubes de vidange, munis de robinets que l'on ouvre lorsqu'il s'agit de faire écouler au dehors les eaux de lavage et l'eau de la vapeur condensée.

Les neuf serpentins qui reçoivent les extrémités des neuf cols de cygne partant du haut de l'extracteur, reçoivent également par un ajutage bifurqué *ee′* les neufs cols de cygne correspondant, par leur autre bout évasé, au couvercle bombé de la chaudière distillatoire D; c'est ainsi que la vapeur de sulfure de carbone formée dans cette chaudière se rend aux 9 serpentins communs, et que le produit de toutes les condensations se rassemble dans le

Digitized by Google

récipient, d'où il est repris à volonté par les 2 pompes pour de nouvelles opérations.

Dans ce récipient A on maintient une couche d'eau qui, surnageant le sulfure de carbone, prévient la diffusion de ce liquide volatil dans l'air des ateliers.

La chaudière distillatoire D a $3^m,50$ de long, $1^m,65$ de large et 40^c de profondeur (non compris le bombement du couvercle), elle contient 1800 litres à demi remplie; recevant, pendant toute la durée de la filtration au travers de l'extracteur, le liquide qui déborde par les 2 tubes *trop-pleins*, elle vaporise le dissolvant et retient la matière grasse, fixe à cette température de $+ 48^0$ environ; le chauffage du liquide contenu dans cette chaudière s'effectue à l'aide de deux tubes qui circulent au fond, recevant aux deux bouts la vapeur d'eau du tube commun F et reconduisant l'eau de condensation aux générateurs; deux autres tubes partant de la même bifurcation à chaque extrémité de la chaudière évaporatoire introduisent à volonté, par l'ouverture de leurs robinets, la vapeur d'eau sortant libre d'une multitude de trous pratiqués dans toute leur étendue, lorsqu'il s'agit, à la fin de la distillation par une élévation de la température à 100^0 et l'espace que renouvelle l'excès de vapeur d'eau, de chasser les dernières traces de sulfure retenues par la substance huileuse.

Les dispositions et fonctions principales de cet appareil étant indiquées, nous allons reprendre la description des opérations qui s'y effectuent.

On commence par charger dans l'extracteur B sur le 1er faux fond et jusqu'à la hauteur du 2e, les marcs d'olives desséchés et divisés au point convenable; le 2e faux fond étant alors posé et maintenu par quelques boulons à clavettes, on assujettit le couvercle de l'extracteur à l'aide des boulons à vis fortement serrés, alors le sulfure de carbone est puisé dans le récipient et refoulé par les pompes *hh*; entrant sous le 1er faux fond aux deux extrémités de l'extracteur, ce liquide monte graduellement au travers de la masse; en se chargeant de la matière grasse il devient plus léger (*), en sorte que l'épuisement est d'autant plus méthodique que les couches liquides superposées ne tendent nullement à se confondre.

On reconnaît que l'épuisement est terminé soit à la durée de

(*) La densité de l'huile étant à peu près 0,900, tandis que celle du sulfure de carbone est 1,293.

Digitized by Google

la filtration, soit au moyen d'un manchon en cristal interposé sur le trajet des 2 tubes *trop-pleins*, car la matière colorante du marc d'olives enlevée avec l'huile donnant une teinte brune verdâtre au sulfure de carbone, lorsque ce liquide coule sensiblement incolore, c'est parce qu'il n'entraîne plus de matière grasse. On ouvre alors le robinet qui par le tube *b* laisse retourner au récipient A le liquide interposé.

Lors même que ce liquide contiendrait encore de la substance huileuse, celle-ci ne serait pas perdue, puisque le même liquide doit servir pour une filtration suivante.

Lorsque l'écoulement et l'égouttage sont terminés, on injecte par les tubes troués en serpentins sous le 1er faux fond de nombreux jets de vapeur d'eau qui élève bientôt à 100° par sa condensation la température de toute la masse et vaporise le sulfure de carbone interposé; l'excès de vapeur d'eau, passant à son tour dans les 9 cols de cygne et les serpentins réfrigérants, se condense et s'écoule liquide dans le même récipient A que le sulfure de carbone, dont cette eau de condensation se sépare en vertu de sa légèreté relative à l'aide de *trop-pleins*.

La *montée* du sulfure dans l'extracteur dure 8 heures pour le remplir; il faut 4 heures de filtration pour épuiser les marcs; le retour du sulfure au récipient dure 2 heures, la vaporisation du sulfure pour en débarrasser l'huile exige 8 à 12 heures.

Les marcs d'olives ayant été ainsi épuisés de matière grasse et de sulfure, on ouvre les robinets des 2 tubes de vidange pour laisser écouler au dehors l'eau de condensation; il ne reste plus qu'à enlever le couvercle et les plaques trouées formant le faux fond supérieur, pour vider le vase extracteur, le nettoyer et recommencer une autre opération. Le résidu est desséché en l'étendant à l'air sur un dallage ou sur une cheminée traînante.

Lorsque l'on effectue dans deux appareils d'égales dimensions deux opérations semblables, en 30 heures 25 000 kil. de sanza ainsi traités donnent 2500 kil. d'huile (*); on obtient à peu près le double de ce produit lorsque l'on peut se procurer de la buccia, et dans ce cas le résidu ne contenant pas la matière ligneuse des noyaux, a plus de valeur comme engrais, il est

(*) Le résidu sec de la sanza est employé à Pise comme combustible pour chauffer les générateurs qui fournissent sous la pression de 3 à 4 atmosphères toute la vapeur utile à l'opération.

Digitized by Google

d'autant mieux utilisé qu'on peut le faire servir de litière dans les étables et d'excipient des urines.

Quant au produit principal, l'huile extraite par ce procédé, on l'emploie avantageusement pour fabriquer avec la soude un savon dur d'excellente qualité, dont la nuance verdâtre est une sorte de cachet de pureté; ce savon, moulé sous forme cubique, reçoit par la pression une marque de fabrique de nature à garantir son origine et prévenir les falsifications (*).

Ce n'est pas seulement dans la partie septentrionale de l'Italie que cette industrie peut être profitable; d'énormes quantités de marcs d'olives sont perdues chaque année dans les Calabres, en Algérie, en Espagne comme aux environs de Marseille; on pourrait compter par centaines de millions de kilogr. les quantités de matière première de ce genre à utiliser suivant l'ingénieuse méthode de M. Deiss.

Le *dégraissage des os* ou l'extraction par ce procédé de la matière grasse contenue dans toutes les cavités des os creux ou *spongieux*, offre cet avantage particulier que ces résidus de la consommation de la viande de boucherie, lors même qu'ils ont été desséchés à l'air, cèdent au sulfure de carbone la plus grande partie de la matière grasse infiltrée dans l'épaisseur des parois osseuses, tandis que dans cet état le moyen usuel de *dégraissage* par l'eau bouillante laisse perdre toute cette graisse infiltrée.

Le traitement dans l'appareil Deiss des os concassés exige pour être complétement efficace que la température du dissolvant soit élevée à $+40^{\circ}C^{s}$, ce qui est très-facile en injectant à volonté la vapeur dans le tube à retour d'eau qui rampe en serpentant au fond de l'extracteur.

Quant aux os résidus de cette opération, ils sont très-bien appropriés à la fabrication du noir animal (*voy.* fin du 2e volume); il en serait autrement si l'on voulait les faire servir à la préparation de la gélatine. On a constaté en effet que, sous les influences combinées du sulfure de carbone et de la vapeur d'eau à la température de 100°, la matière organique des os éprouve une alté-

(*) Ce savon offre l'avantage que l'on rencontre bien rarement aujourd'hui d'être complétement exempt de substance grasse étrangère à l'huile d'olives; il a été reconnu dans divers emplois préférable à la plupart des nombreuses variétés de savons fabriqués avec des matières grasses de toute nature, de qualité inférieure, sous ce rapport, à l'huile pure d'olives. Le savon obtenu par les nouveaux procédés avec l'huile naguère perdue, est livré avec bénéfice au prix de 72 fr. (escompte de 10 pour 100 déduit) les 100 kilogr.

Digitized by Google

ration qui la rend friable après sa transformation en gélatine par l'eau bouillante et sa dessiccation; mais la fabrication du charbon d'os suffit et bien au delà pour l'emploi de ces résidus, car la consommation elle-même de ce charbon ou noir animal dans les sucreries n'est limitée, en France, que par les quantités d'os dont on peut disposer tous les ans.

Cette altération de la matière organique paraît être du même genre que celle qu'éprouvaient les filaments de la laine lorsqu'on a voulu essayer de les dégraisser par le procédé ci-dessus décrit : M. Moison est parvenu à résoudre ce problème industriel en évitant de porter à 100° la température de la substance textile en contact avec le sulfure et la vapeur d'eau (*voy.* ci-après).

Dégraissage des laines par le sulfure de carbone. — Voici comment on effectue ce dégraissage dans l'usine de MM. Moison et Jérôme, près de Mouy (Oise), à l'aide d'un appareil offrant les dispositions qu'indique la figure ci-dessous :

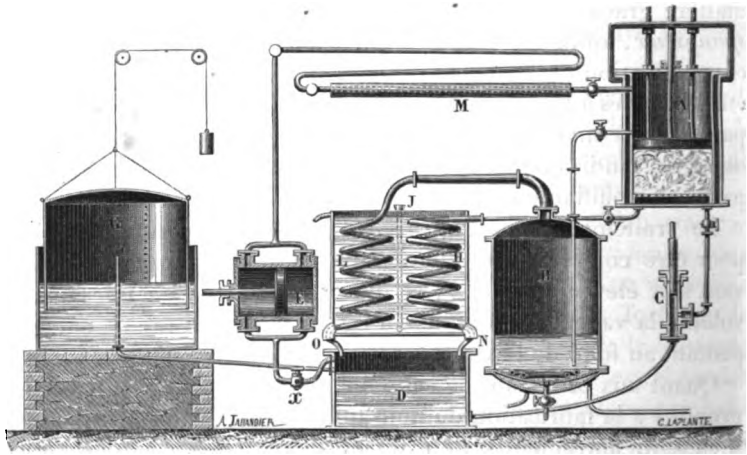


Fig. 38.

A, cylindre en fonte qui se ferme hermétiquement au moyen d'un couvercle portant une rainure circulaire près de ses bords, remplie de plomb et que l'on serre fortement par des boulons à étriers articulés; il est muni d'une double enveloppe en tôle dans laquelle circule à volonté la vapeur d'eau.

A quelques centimètres au-dessus du fond de ce vase cylindrique, se trouve un faux fond troué comme une écumoire ou un grillage en fonte sur lequel repose la laine à dégraisser; un

Digitized by Google

autre disque en fonte également troué est fixé à trois tiges en fer filtées à leur partie supérieure, glissant chacune dans une boîte à étoupe adaptée sur le couvercle en fonte perforé à ces trois points. Ce disque sert à comprimer la laine par les 3 vis et leurs écrous qui, tournant à volonté sous un bâtis en fer cramponné sous les rebords du cylindre, forment une véritable presse.

Le vase extracteur cylindrique A est rempli avec 100 kil. de laine qui se trouve réduite à la moitié de son volume par la pression. Une pompe aspirante et foulante C en fonte, à piston plein, puise le sulfure de carbone dans le récipient en tôle D par son tube d'aspiration et le conduit par le tube de refoulement, sous le faux fond à claire-voie du vase extracteur; un tube à moitié de la hauteur de ce vase conduit le liquide chargé de substance grasse, goudronneuse ou résineuse, après sa filtration ascendante, dans une chaudière distillatoire B chauffée par la vapeur au moyen d'un serpentin en fer creux à retour d'eau; un robinet adapté au fond de cette chaudière sert à soutirer les corps gras, goudronneux ou résineux, après la distillation et le barbotage de la vapeur d'eau.

Un second serpentin semblable au premier, mais troué, est disposé entre les spires du premier, il sert à injecter la vapeur afin de chasser les dernières traces de sulfure de carbone avant le soutirage des matières grasses.

Un serpentin en hélice placé dans le réfrigérant J reçoit de la chaudière distillatoire par un tube la vapeur de sulfure qui s'y condense, et reproduit le sulfure liquide immédiatement écoulé dans le récipient commun D, par l'extrémité du tube sortant de l'enveloppe; la pompe aspirante et soufflante E puise l'air dans le récipient B au-dessus du liquide et refoule cet air par le tube supérieur dans un tuyau réfrigérant, circulant autour de l'atelier, afin de condenser le sulfure entraîné, avant de faire passer cet air dans un tube réchauffeur M à double enveloppe où circule de l'eau chaude, et lui faire traverser ensuite à la température de 70° la laine comprimée dans le vase extracteur; l'air chaud vaporise le sulfure interposé dans cette laine, d'où il se rend dans le serpentin H, qui laisse écouler le sulfure condensé dans le récipient commun D.

Un gazomètre à contre-poids G communique avec tout l'appareil par un tube adapté au récipient D, au-dessus du niveau du liquide : il offre un espace variable servant de compensateur. Entre l'extracteur A et la chaudière B, ainsi que près des deux

Digitized by Google

bouts des serpentins verticaux H, N, O, se trouvent aux points de courts manchons en cristal (dont le joint est rendu étanche par un vernis alcoolique de gomme laque) servant à reconnaître la nuance du liquide et l'avancement de l'opération. Près de chacun des deux manchons, sous le tube, un très-petit robinet permet de faire tomber quelques gouttes du sulfure de carbone sur une lame de verre, et de reconnaître le moment où il n'entraîne plus de matière grasse. Les robinets x, y, entre le récipient et la pompe et entre l'extracteur et le serpentin H, sont à 3 *eaux*, de sorte qu'en ouvrant pour chacun la section qui donne libre accès à l'air atmosphérique, on fait circuler au travers de la masse de laine cet air aspiré en x et expulsé en y, où est adapté un tube qui porte au dehors de l'atelier la vapeur de sulfure de carbone enlevé à la laine.

Nous allons résumer les opérations effectuées dans cet appareil :

La laine sèche étant mise et comprimée dans l'extracteur A, hermétiquement clos, on fait infiltrer par la pompe C, dans la masse de laine de bas en haut, le sulfure de carbone; ce liquide déborde au-dessus du 2e faux fond et s'écoule par le tube trop-plein dans la chaudière B; lorsqu'on voit dans le manchon en cristal le liquide couler incolore, et que par le petit robinet extrayant quelques gouttes sur une lame de verre, celle-ci ne se recouvre plus après l'évaporation d'une tache graisseuse, l'épuisement est achevé.

A mesure que le liquide s'est rendu dans la chaudière B, il est distillé, la condensation de sa vapeur ramène le sulfure de carbone dans le récipient D; le dégraissage étant complet et l'égouttage effectué par le robinet y, il importe beaucoup d'éliminer tout le sulfure, dont la laine reste imprégnée. La pompe C ayant cessé d'agir et ses robinets étant fermés, on met en mouvement la machine soufflante E; dès les premiers coups de piston la plus grande partie du liquide encore interposé est refoulée par le tube y et le serpentin H dans le récipient D. Lorsque par le manchon N on ne voit plus couler de liquide, on échauffe à 70° par un courant de vapeur la double enveloppe M, dans laquelle passe le tube T amenant l'air insufflé, qui après avoir circulé autour de l'usine et dans un réfrigérant spécial, s'est dépouillé de la plus grande partie de la vapeur de sulfure de carbone, dont il était chargé. Cet air à la température de 70°, pénétrant dans l'extracteur, au travers de la substance textile, volatilise le sulfure de carbone y adhérent, puis le dépose condensé dans le serpentin H,

Digitized by Google

qui le conduit au récipient commun D. Cette circulation de l'air alternativement refroidi, puis réchauffé, dure environ 3 heures. Vers la fin, on fait circuler de l'air pur aspiré par le robinet à 3 eaux x, refoulé au travers de la laine et s'échappant par le 2e robinet à 3 eaux y, qui le dirige par un tube vertical au-dessus de la toiture. On peut alors retirer la laine sèche et dégraissée du vase extracteur, il ne reste plus qu'à en extraire par un battage et le blutage la poussière, entraînant de menus débris laineux employés comme engrais (*).

On nettoie ainsi les laines goudronnées, naguère perdues, provenant des marques de moutons (**); on dégraisse économiquement les déchets laineux du débourrage des cardes; les huiles et autres matières grasses extraites (environ 30 pour 100) servent à fabriquer des savons.

Quant aux laines provenant des marques de moutons avec des peintures à l'huile lithargirée, le sulfure de carbone ne pourrait dissoudre l'huile unie à l'oxyde de plomb : on doit donc éliminer ces laines par un triage à la main et les réunir aux engrais.

Les laines les plus blanches des débourrages de cardes se vendent, après le nettoyage, de 3 à 5 fr. le kilo, lorsque les laines neuves valent de 5 à 7 fr.; les laines bleues mises à part se vendent 2 fr. 50. On remarque que les laines de cette catégorie bleues, violettes ou roses conservent leurs nuances après le traitement par le sulfure de carbone (***).

A l'aide d'un appareil analogue à celui de M. Deiss, M. Moussu a pu extraire des grès imprégnés de bitume, exploités près de Forcalquier, 12 centièmes de bitume pur normal, tandis qu'on en obtient seulement 7 à 8, sensiblement altéré, par le procédé de la distillation, qui laisse un résidu charbonneux.

(*) Les très-courts brins de la tonte des draps (tontisse) forment un excellent engrais. Mais on s'en sert quelquefois dans le foulage des draps afin d'augmenter le poids de ceux-ci.

(**) Ces marques traitées à part donnent des goudrons, employés comme combustible mêlés au coke menu ou *escarbilles*.

(***) Lorsque les laines à traiter se trouvent plus ou moins chargées de chaux ou plutôt de chaux unie aux acides gras, un lavage avec l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, puis avec un excès d'eau pure (enfin une dessiccation suffisante), mettant la substance grasse en liberté, serait très-favorable à l'action du sulfure de carbone.

Digitized by Google

PROTOCHLORURE DE SOUFRE.

Ce composé ClS^2, deuxième agent d'un procédé de sulfuration ou de vulcanisation du caoutchouc, est, à la température ordinaire, liquide, jaune, légèrement orangé : son odeur est désagréable. Le poids spécifique du protochlorure de soufre est égal à 1687; il bout à + 138°, et sa vapeur a un poids plus de 4 fois $\frac{1}{2}$ aussi grand que celui de l'air, ou égal à 4,67, l'air pesant 1; mis en présence de l'eau, le protochlorure de soufre est décomposé : il se forme de l'acide chlorhydrique et des acides oxygénés du soufre qui se décomposent promptement en acide sulfureux et soufre.

Voici comment on prépare ce chlorure :

Dans un ballon A (fig. 24), monté sur un fourneau chauffant par le charbon ou par une lampe à alcool, on dégage, lentement, du chlore au moyen du bioxyde de manganèse et de l'acide chlorhydrique (*voy.* cette réaction indiquée plus loin); le chlore gazeux passe dans un flacon de lavage B, où il traverse une couche

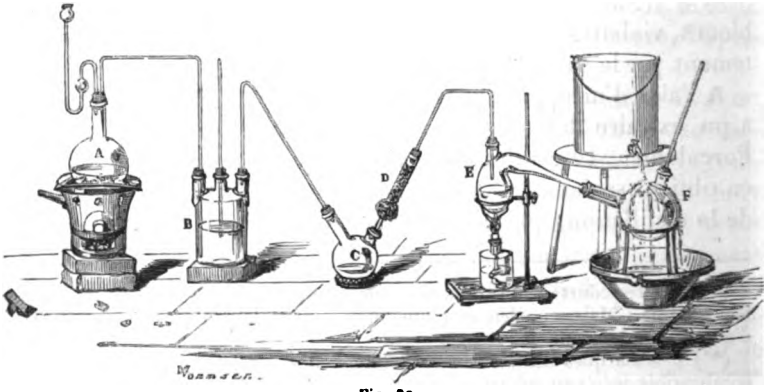


Fig. 39.

d'eau; il se rend ensuite, par un tube recourbé, dans un ballon vide C, et se dirige dans un tube D plein de chlorure de calcium en fragments, où il éprouve une dessiccation complète.

Le chlore sec passe alors, par un tube recourbé, dans une cornue E contenant du soufre fondu préalablement et entretenu par une lampe, à la température de 125 à 130° : le gaz, arrivant

Digitized by Google

tout près de la superficie du soufre, y rencontre la vapeur de ce corps, s'y combine, et en entraîne un petit excès; le mélange se rend dans un ballon F, où la condensation s'opère sous l'influence d'un courant d'eau froide fourni par un réservoir à robinet ; l'air et le gaz en excès peuvent se dégager par le tube qui surmonte le ballon et qui se rend dans la cheminée ou sous une hotte.

On continue l'opération jusqu'à ce que le chlore cesse de se dégager, s'il se trouve un excès de soufre dans la cornue ; il est facile de calculer d'avance ces quantités, puisqu'on sait que 1 équivalent de chlore pesant 443,20 s'unit à 2 équivalents de soufre pesant 400, dont une légère quantité excédante est entraînée.

La purification du chlorure de soufre obtenu est facile : il suffit de distiller ce liquide dans une cornue séchée d'avance et de recevoir le produit dans un ballon également sec : le protochlorure seul passe à la distillation, tandis que le soufre, moins volatil, reste dans la cornue. On conserve ce liquide distillé, dans des flacons bien bouchés à l'émeri.

Le soufre peut s'unir avec une proportion double de chlore, le composé qu'il forme ainsi, et qui se produit accidentellement pendant la fabrication du chlorure double d'aluminium et de sodium (*voy.* plus loin la fabrication de l'aluminium), n'a pas d'application dans l'industrie.

Digitized by Google

CAOUTCHOUC (*).

1. COMPOSITION, PROPRIÉTÉS, ÉTAT NATUREL. — 2. PRODUCTION ET CONSOMMATION DU CAOUTCHOUC. — 3. SULFURATION PAR DIVERS MOYENS. — 4. EXTRACTION DU CAOUTCHOUC. — 5. HISTORIQUE DES INDUSTRIES FONDÉES SUR L'EMPLOI DU CAOUTCHOUC. — 6. FILS DE CAOUTCHOUC NORMAL. — 7. CAOUTCHOUC ÉCRASÉ, LAVÉ, AGGLOMÉRÉ, DÉCOUPÉ EN FEUILLES, EN FILS, MOULÉ, ÉTIRÉ EN LAMES, INTERPOSÉ DANS LES TISSUS. — 8. FILS EN CAOUTCHOUC AGGLOMÉRÉ. — 9. NOUVELLE MACHINE A DÉCOUPER 150 FILS A LA FOIS. — 10. DISSOLUTIONS, PATES DE CAOUTCHOUC, HUILE A GRAISSER LES MACHINES ET MASTICS DE CAOUTCHOUC. — 11. TUBES. — 12. GRANDES LAMES DE CAOUTCHOUC, TISSUS IMPERMÉABLES, ETC. — 13. APPLICATIONS DES FEUILLES DE CAOUTCHOUC DÉBITÉES AU COUTEAU MÉCANIQUE HORIZONTAL OSCILLANT. — 14. BALLONS LÉGERS A GAZ HYDROGÈNE. — 15. INNOVATIONS RÉCENTES DE MM. GÉRARD ET AUBERT. — 16. APPLICATIONS DU CAOUTCHOUC ORDINAIRE. — 17. USAGES DU CAOUTCHOUC VULCANISÉ ET DÉSULFURÉ. — 18. FABRICATION. — 19. APPLICATIONS DU CAOUTCHOUC DUR.

1. Composition, propriétés, état naturel.

Le caoutchouc réside dans le suc propre de différentes plantes : le suc laiteux du Siphonia cahuchu, Euphorbiaceæ (Wildenow), d'où on l'extrait communément, en contient environ 0,3 de son poids. C'est la plante qui dans la Guyane, le Brésil et sur une grande étendue de l'Amérique centrale donne les meilleures sortes commerciales introduites sur les marchés des États-Unis d'Amérique et de l'Europe.

L'arbre qui fournit la plus grande quantité du caoutchouc brut venant de l'Inde (Asie équatoriale) est le Ficus elastica (Artocarpeæ), très-abondant à Assam. Les Ficus indica, elliptica et primoïdes fournissent une partie des produits importés de l'Amérique.

Une plante grimpante d'une croissance rapide atteignant des dimensions gigantesques, l'Urceola elastica (Apocyneæ), de Pe-

(*) On doit compter au nombre des utiles applications du soufre la sulfuration du caoutchouc, et parmi les applications du sulfure de carbone dont nous venons de décrire la fabrication, la vulcanisation à froid (à l'aide du chlorure de soufre), les *dissolutions* du caoutchouc et l'épuration de la gutta-percha : cette considération nous a décidé à comprendre dans ce premier volume les industries relatives aux préparations et aux usages du caoutchouc et de la gutta-percha.

Digitized by Google

nang, produit le caoutchouc des îles de l'Archipel indien, un seul pied peut, dit-on, donner 25 kilogr. par an.

Les Cameraria latifolia (Apocyneæ), plante de l'Amérique du sud, Vaheæ gummifera de Madagascar, Tabernæ montana utilis (arbre à vaches) de l'Amérique tropicale, le Willughbeia edulis de l'Inde orientale et le Melodinus monogynus (Melodineæ), cités par Roxburgh, sont au nombre des plantes dont le suc laiteux fournit du caoutchouc.

2. Production et consommation du caoutchouc.

La production annuelle totale du caoutchouc est évaluée à environ 4 000 000 de kilogr.; la plus grande partie venant de Java et du Brésil, le surplus de Carthagène, Guatemala, Venezuela, Nouvelle-Grenade. On en consomme aux États-Unis d'Amérique, 1 200 000 kilogr.; en Angleterre, 1 050 000 kilogr.; en France, 925 000 kilogr.; en Allemagne et autres contrées, 825 000 kilogr.

Les importations du caoutchouc mis en consommation, qui atteignaient à peine 22 000 kilogr. année moyenne, de 1827 à 1837, ont été chez nous, d'après les états de douane en 1863, de 975 843 kilogr., quantité dont il faut déduire 51 000 kilogr., représentant la gutta-percha qui, dans ces tableaux de notre commerce international, est comprise sous le titre *Caoutchouc et Gutta-percha.*

Le caoutchouc est formé de carbone et d'hydrogène : 8 équivalents du premier et 7 du deuxième; on représente ainsi cette composition C^8H^7. Complétement pur il est solide, blanc, translucide; son poids spécifique est de 925, l'eau pesant 1000; maintenu aux températures de 25 à 35° il est souple, élastique; ses surfaces, exemptes de tout corps étranger ou coupées récemment, adhèrent et se soudent entre elles dès qu'on les met en contact, sous une certaine pression. Les propriétés physiques du caoutchouc sont profondément modifiées lorsqu'on abaisse sa température à quelques degrés au-dessous de 0° : il subit alors une contraction notable, devient moins souple, très-peu adhésif, à peine extensible. Ces changements de propriétés persistent même après que sa température a été ramenée à + 15 ou 20°; le caoutchouc refroidi à 0° pendant qu'il est allongé garde ses dimensions, lors même que sa température est ensuite portée à + 20°. Cependant ses caractères primitifs re-

Digitized by Google

viennent subitement dès que l'on élève sa température à + 35 ou 40°. L'expérience est curieuse et facile à faire : on tend une bande de caoutchouc, on la plonge dans l'eau à 0 quelques minutes : sortie de l'eau, elle reste étendue et très-peu élastique à la température ordinaire ; si alors on la plonge dans l'eau à 40° ou au-dessus, à l'instant même elle reprend ses premières dimensions et toute son élasticité. J'ai constaté qu'une bande de caoutchouc tendue brusquement manifeste une élévation de température sensible si on la met en contact immédiat avec la lèvre. La contraction également brusque manifeste au contraire un abaissement de température : c'est que, dans le premier cas, l'allongement diminue le volume de la lame, tandis que dans le deuxième cas le volume augmente en revenant aux dimensions primitives.

Plusieurs carbures d'hydrogène, liquides, obtenus du goudron de houille par distillation (la benzine notamment), gonflent et dissolvent en partie le caoutchouc ; il en est de même de l'essence de térébenthine, privée d'eau par la chaux vive et bien rectifiée par distillation ; l'essence pure de lavande et le sulfure de carbone sont plus efficaces encore. Les huiles grasses en peuvent dissoudre une petite quantité, surtout à chaud.

L'eau, l'alcool, sans action sur lui, disait-on (*voy.* page suivante), exercent une action spéciale et le précipitent en partie de sa solution dans le sulfure de carbone.

Le chlore liquide et gazeux attaque à peine le caoutchouc, qui résiste également à l'acide chlorhydrique, à tous les acides faibles, à la plupart des gaz, aux solutions de potasse et de soude ; les acides sulfurique et azotique concentrés l'altèrent rapidement, surtout lorsqu'ils sont mélangés, SO^3, HO + AzO^5, HO. La vapeur d'eau ramollit le caoutchouc et diminue beaucoup sa ténacité ; chauffé à sec de 35 à 120°, il perd peu à peu de sa consistance ; ses morceaux deviennent de plus en plus susceptibles de s'agglutiner entre eux ; vers 145 à 155°, il est visqueux, adhérent aux corps durs et secs : une grande partie de sa consistance et de son élasticité reviennent par degrés après son refroidissement. Vers 180 à 200°, il fond et paraît éprouver une modification isomérique : sa composition élémentaire restant la même, il est devenu gluant ; chauffé davantage, de 220 à 230°, il est huileux, très-brun et propre à préserver le fer et l'acier de l'oxydation.

Digitized by Google

Le caoutchouc au contact d'un corps en ignition s'allume et répand une flamme rouge lumineuse et fumante (*).

Lorsqu'on soumet le caoutchouc à la distillation, il donne différents carbures d'hydrogène, dont deux sont isomériques avec le gaz oléfiant (*caoutchène*, *heveène*); plusieurs autres ont une composition élémentaire semblable à celle de l'essence de térébenthine; leurs points d'ébullition sont variés (14°, 33°, 171°, 215°...); la plupart dissolvent bien le caoutchouc sec et divisé.

Avant l'année 1852 on n'avait pas de données précises sur la composition immédiate du caoutchouc commercial, on ignorait sa *structure* propre, ses altérations spontanées, les résultats de l'action de l'eau, de l'alcool et même en partie de ce qu'on appelait ses dissolvants; enfin le mode de pénétration et les effets si remarquables du soufre à différentes températures, objets de plusieurs brevets en Amérique, en Angleterre et en France, étaient encore imparfaitement connus.

Je me suis proposé de combler ces lacunes dans un travail spécial (**) que j'ai étendu à l'examen de la gutta-percha et qui me permettra de rendre moins incomplètes les notions relatives à ces matières premières, aux produits qui en dérivent et qui sont l'objet de plusieurs industries importantes, enfin aux altérations de la gutta-percha et du caoutchouc.

Variétés du caoutchouc solide. — Parmi les diverses sortes commerciales de caoutchouc brut, qui sont importées en Europe venant de plusieurs contrées de l'Amérique, de l'Asie, de l'Afrique, etc., on distingue les variétés suivantes :

1° Le caoutchouc blanc opaque en masses volumineuses; 2° celui qui est en feuilles irrégulières, de couleur jaunâtre peu translucide; 3° une autre sorte, de couleur brune, en feuilles épaisses ou *poires* creuses, globuliformes, parfois en cordons tordus ou tressés; 4° le caoutchouc brun en masses plus ou

(*) S'il se trouve alors divisé en fils, minces lanières, feuilles trouées ou menus objets, son inflammation se propage avec une telle promptitude qu'on ne peut guère parvenir à l'éteindre. Un incendie dû à cette cause au milieu de l'année dernière, réduisit en cendres, dans l'espace d'une heure, la grande manufacture de caoutchouc de MM. Aubert et Gérard, à Grenelle; une immense colonne de flamme et de fumée, courbée par le vent, traversa la Seine en cet endroit. Il ne resta que d'insignifiants débris des hangars, machines et approvisionnements; heureusement tout était assuré, en sorte que déjà l'usine réédifiée sur de magnifiques plans d'ensemble, offre un des plus remarquables spécimens des grands établissements de ce genre.

(**) Voy. *Comptes rendus de l'Académie des sciences* pour 1852, 1er semestre, p. 3, et 453, 2e semestre.

Digitized by Google

moins fortes, irrégulièrement cubiques à angles arrondis, enfin une variété douée de propriétés spéciales (*voy.* plus loin).

La couleur blanche et l'opacité que l'on avait attribuées à une bonne qualité exceptionnelle dépendent de l'eau interposée en assez grande proportion, qui peut se rencontrer en quantités variables dans toutes les sortes de caoutchouc et dont il importe souvent de tenir compte; la coloration brune de la plupart des sortes commerciales tient à la présence de matières étrangères.

Structure interne. — En examinant sous le microscope des lamelles très-minces de caoutchouc, on peut y remarquer des pores irrégulièrement arrondis, très-multipliés, communiquant entre eux, susceptibles de se dilater et de faciliter la pénétration de divers liquides qui, comme l'eau, s'y introduisent sans paraître exercer d'action chimique.

Action de l'eau. — L'eau offre un des exemples curieux de ce dernier phénomène : des tranches minces de caoutchouc de différentes qualités plongées durant trente jours dans l'eau froide ont absorbé pour 100 de 18,7 à 26,4 de ce liquide, leur volume était augmenté de 15 à 16 centièmes, leur ténacité ainsi que leur propriété adhésive étaient amoindries (*).

Lorsque l'eau est restée interposée ou s'est, à la longue, introduite dans des masses épaisses de caoutchouc, il faut un temps considérable pour l'éliminer : car les couches superficielles se desséchant les premières, resserrent considérablement leurs pores et s'opposent à l'évaporation dans les parties sous-jacentes. Le caoutchouc *blanchi* par cette *hydratation* toutes péciale a moins de valeur, car une partie de son poids est fictif et il faut diviser ce caoutchouc en lames minces pour effectuer sa dessiccation, indispensable dans la plupart des transformations qu'on veut lui faire subir.

Action de l'alcool. — L'alcool anhydre, surtout à chaud, pénètre facilement le caoutchouc en lames minces : immergées durant 8 jours et chauffées à plusieurs reprises, elles sont devenues opaques, plus adhésives, même au sein du liquide; leur volume avait augmenté de 9,4 pour 100 et leur poids était accru dans le rapport de 100 à 118, bien que l'alcool eût dissous 2 centièmes de matière grasse oléiforme jaunâtre.

(*) Cette hydratation du caoutchouc naturel est considérablement amoindrie après la vulcanisation (*voy.* p. 192 et suivantes).

Digitized by Google

Les mêmes tranches, après l'évaporation de l'alcool absorbé, restèrent moins tenaces, plus translucides et adhésives qu'avant cette réaction.

Action des dissolvants et augmentation de volume. — L'éther, la benzine, l'essence de térébenthine, le sulfure de carbone et plusieurs mélanges entre eux ou avec d'autres liquides s'insinuent rapidement dans les pores du caoutchouc, le gonflent beaucoup et semblent le dissoudre; mais la dissolution n'est que partielle : presque toute la portion dissoute reste interposée dans la partie fortement gonflée qui, insoluble, mais très-facile à désagréger alors, conserve les formes primitives amplifiées; cette portion non dissoute retient la matière colorante brune, tandis que la portion dissoute extraite par évaporation du dissolvant reste très-peu colorée, plus molle, plus extensible, moins tenace et moins élastique.

L'éther anhydre, plusieurs fois renouvelé, a extrait du caoutchouc translucide, de couleur ambrée, 0,66 de substance presque incolore, laissant indissoute 0,34 de matière de nuance jaunâtre ou brune.

L'essence de térébenthine pure, anhydre, a séparé du caoutchouc brun 49 de matière soluble de couleur ambrée et 51 de matière insoluble devenue brune plus foncée. Des traces de matière résineuse restées dans l'essence suffisent pour rendre les deux produits visqueux difficiles à dessécher et altérables à l'air.

Le caoutchouc en prismes, immergé dans un excès du dissolvant, se gonfle graduellement de la superficie au centre; lorsque le gonflement est parvenu à son terme, les dimensions des côtés se sont triplées dans la benzine, l'éther, l'essence de térébenthine et un mélange de sulfure de carbone 100, avec éther hydraté 4; la partie non dissoute contenant du liquide interposé était donc 27 fois plus volumineuse que le caoutchouc normal avant l'immersion.

Composition immédiate. — Le caoutchouc commercial est formé de deux parties principales : l'une douée d'une plus forte cohésion, plus tenace et plus résistante à tous les agents; l'autre plus molle, ductile, adhésive et plus soluble; chacune des deux parties offre la même composition élémentaire représentée par la formule C^5H^7; la masse ainsi constituée renferme des matières grasses, une huile essentielle, des matières colorées, trois substances azotées, de l'eau en proportions variables qui peuvent

Digitized by Google

s'élever jusqu'à 26 centièmes, enfin des traces de matières salines.

Aucune de ces substances ne possède les propriétés extensibles et élastiques au même degré que l'ensemble, cela paraît tenir à l'adhérence entre les surfaces de la partie fibreuse que les matières grasses lubrifiaient et à l'isolement de la portion molle et soluble qui rendait la masse entière plus souple.

La structure et la composition du caoutchouc permettent d'expliquer plusieurs phénomènes de la pénétration du soufre, de la vulcanisation ou sulfuration du caoutchouc et des altérations lentes ou rapides du caoutchouc sulfuré.

Altérations du caoutchouc. — A la longue, surtout à la lumière et lorsque la température de l'air est élevée, le caoutchouc éprouve des altérations dont j'ai constaté plusieurs effets sans déterminer ses résultats sur la composition immédiate : la substance exhale une odeur piquante très-sensible en vases clos, elle devient plus molle, moins résistante, parfois même facile à rompre (*).

3. Sulfuration par divers moyens.

Sulfuration ou *vulcanisation* (**) *du caoutchouc.* — Avant la découverte de la sulfuration, le caoutchouc offrait les inconvénients graves de s'amollir excessivement aux températures de 30 à 50° et de devenir dur et sans élasticité à 0° et au-dessous, il en résultait que son emploi était à peu près sans utilité dans les pays chauds et dans les contrées froides.

Sa combinaison avec le soufre en certaines proportions évite ces inconvénients, lui conserve son extensibilité, son élasticité, à diverses températures, même au-dessous de 0° et au-dessus de 0°

(*) Cette altération a peut-être quelque analogie avec celle, également peu étudiée jusqu'ici, des corps qui deviennent rances. D'après les analyses récentes de M. Spiller, le caoutchouc altéré par oxydation contiendrait : carbone 63, hydrogène 8,50, oxygène 27,50. M. Hofmann a trouvé une composition analogue pour la gutta-percha qui avait subi des altérations semblables : C 62,79, H 9,29, O 27,92. Mais il est très-probable que l'altération est graduelle et par conséquent la composition variable.

(**) L'opération qui, par une addition convenable de soufre et la température utile, donne au caoutchouc une élasticité permanente aux températures atmosphériques et au delà, fut désignée d'abord (brevet Hayward 1839) sous le nom de volcanisation, puis de vulcanisation, de *volcano* (anglais) ; *volcan* (français) et *mons Vulcanius* (montagne de Vulcain), enfin de *Vulcanus*, Vulcain (latin).

Digitized by Google

jusqu'à + 180°, mais lui ôte la propriété adhésive. On ne peut donc plus le souder avec lui-même; on connaissait ces changements, on avait imaginé plusieurs moyens pour les réaliser sans connaître le mode de pénétration du soufre, l'état de combinaison et de simple interposition qu'il pouvait affecter, les phénomènes chimiques qui se passent ni les proportions combinées.

Voici les divers résultats de mes recherches expérimentales à cet égard : une lame de caoutchouc de 2 à 4 millimètres immergée pendant 2 ou 3 heures dans le soufre fondu, à la température de 115 à 120°, absorbe du soufre liquide par une capillarité agissant comme pour l'eau, au point que son poids augmente de 10 à 15 centièmes. Aucun changement sensible n'est intervenu dans les propriétés de la matière organique qui peut encore se souder avec elle-même; on n'aperçoit pas plus de changement lorsque le soufre est introduit soit en dissolution dans le sulfure de carbone (et que ce dernier composé a été volatilisé), soit en poudre par voie de malaxation à la température de 25 à 40°; seulement sa porosité est un peu amoindrie.

Si alors on élève la température de 132 à 140°, la transformation s'opère en quelques minutes; si l'on prolongeait l'action, le produit pourrait perdre son extensibilité, devenir dur et fragile; l'altération se prononcerait d'autant plus que le caoutchouc aux températures de 132 à 140° serait en contact avec des proportions plus grandes de soufre; il pourrait, dans un excès de soufre à la température prolongée de 135 à 145°, retenir en combinaison jusqu'à 48 centièmes du poids total des deux substances (même après le traitement par la soude ou la potasse caustique qui enlèvent le soufre non combiné).

Dès que la réaction du soufre commence et pendant tout le temps qu'elle s'effectue à ces températures, il se produit une combinaison du soufre avec une faible quantité d'hydrogène de la substance organique et par conséquent une formation continuelle d'acide sulfhydrique dont le soufre peut absorber près d'un volume égal au sien; un phénomène curieux résulte de ce fait lorsque l'on agit dans un bain de soufre : au moment où l'abaissement de la température a lieu, le soufre en cristallisant met en liberté une partie de l'hydrogène sulfuré, ce gaz s'interpose entre les cristaux et soulève la masse demi-fluide : on sait que le contraire a lieu, c'est-à-dire qu'il y a une contraction manifeste lors du refroidissement et de la cristallisation du soufre exempt d'acide sulfhydrique.

Digitized by Google

La combinaison de 1 à 2 centièmes de soufre n'altère pas sensiblement les rapports entre les éléments de la substance organique représentés par C^8H^7.

Le caoutchouc sulfuré au point convenable ne contient en combinaison que 1 à 2 centièmes de son poids de soufre, tout le reste, formant parfois 5 à 15 pour 100, peut en être extrait par plusieurs traitements dans les solutions aqueuses de soude ou de potasse caustique chauffées à 100°.

Le soufre combiné se trouve inégalement réparti en proportions graduellement décroissantes de l'intérieur de chacune des minimes cavités ou pores dans l'épaisseur de la matière organique comprise entre ces cavités. Aussi peut-on apercevoir sous le microscope des cercles concentriques indiquant cette décroissance et extraire par plusieurs dissolvants (le sulfure de carbone et l'éther) 4 centièmes de caoutchouc, plus 1 à 1,5 centième de matière grasse, plus du soufre libre.

Le soufre qui se trouve interposé en excès (lorsqu'on ne l'a pas désulfuré à l'aide des alcalis) sort peu à peu, spontanément, ou par suite de l'action mécanique qu'exerce la contraction du caoutchouc refroidi et par les frottements ainsi que par les extensions et contractions alternatives qui en resserrent et dilatent successivement les pores. Cette sorte d'*efflorescence* du soufre a lieu également lorsque le soufre pulvérulent a été simplement mélangé au malaxeur et laminé en feuilles sans vulcanisation, et maintenu dans un repos complet.

Le sulfure de carbone, la benzine, l'essence de térébenthine et l'éther anhydre gonflent le caoutchouc vulcanisé au point d'accroître de 9 fois son volume; ces liquides peuvent enlever l'excès de soufre non combiné en le dissolvant.

Cette dissolution s'effectue dans l'éther, en certaines proportions, avec une particularité remarquable : une faible portion enlevée d'abord se dépose en partie sur les parois, puis graduellement de nouvelles quantités se dissolvent et vont grossir les cristaux adhérents aux parois du vase et même aux parois externes des lames de caoutchouc. Ils peuvent devenir assez volumineux pour montrer directement à l'œil nu leurs formes octaédriques.

Des essais comparés sur le caoutchouc, 1° normal, 2° sulfuré, 3° désulfuré, tenu pendant deux mois immergé dans l'eau, m'ont fait reconnaître que le premier avait absorbé 0,20 à 0,26 d'eau pure, le deuxième 0,042 et le troisième 0,064; c'est-à-dire qu'à

Digitized by Google

l'état normal le caoutchouc peut absorber, dans ses pores plus dilatables, cinq fois autant d'eau que le caoutchouc sulfuré, et celui-ci un tiers moins qu'après l'élimination du soufre libre qui remplissait partiellement ses pores.

Des ballons de 2 millimètres d'épaisseur remplis d'eau sous une pression qui doublait leur diamètre et maintenus à la température de + 16°, perdirent en 24 heures par une transpiration continuelle et par mètre carré de surface, savoir : le caoutchouc normal 23 grammes ; le caoutchouc sulfuré seulement 4 grammes ; des ballons semblables remplis d'air sous la même pression n'ont sensiblement rien perdu en 8 jours.

Procédés de sulfuration. — Nous avons indiqué ci-dessus deux moyens de sulfuration : le premier, dû à Hancock, consiste à faire pénétrer dans le caoutchouc le soufre liquéfié à la température de + 115 à 120° jusqu'à absorption de 0,15 environ de soufre, puis à élever et soutenir la température de ce caoutchouc imbibé, entre 132 et 140° jusqu'à sulfuration convenable ; le deuxième à malaxer le soufre en poudre avec le caoutchouc, puis à tenir le mélange à la température de 132 à 140° pendant le temps utile pour combiner à la substance organique 2 centièmes de soufre.

Parkes a imaginé un procédé de vulcanisation à froid consistant à plonger les lames minces et les tubes en caoutchouc dans un mélange de 100 de sulfure de carbone avec 2,5 de protochlorure de soufre (*). Le liquide pénètre dans la substance organique, la gonfle, l'attaque en enlevant de l'hydrogène et y dépose le soufre, qui à l'état naissant s'unit au caoutchouc, abandonnant ainsi la combinaison instable qu'il formait avec le chlore. M. Gérard perfectionna ce procédé en retirant au bout de 2 minutes (**) les objets, et les plongeant dans l'eau pour décomposer le chlorure superficiel, et prévenir la sulfuration trop forte de ces parties, qui parfois deviennent cassantes sans cette précaution.

On doit au même inventeur deux autres procédés de sulfuration.

Un de ces moyens consiste à tenir plongés en vase clos, durant

(*) *Voy.* la préparation du sulfure de carbone, p. 156, et du protochlorure de soufre, p. 182.

(**) On peut abréger des 0,9 la durée de l'immersion en doublant la dose de chlorure de soufre, mais alors on s'expose à dépasser le terme convenable de la sulfuration.

Digitized by Google

3 à 4 heures, les objets dans une solution, à 25 ou 30° Baumé, de polysulfure de potassium maintenue, par la vapeur sous la pression d'environ 4 atmosphères, à la température de 140° centésimaux, soumettant ensuite à des lavages dans l'eau pure : le soufre se trouve alors combiné dans des proportions convenables. Ce procédé, comme le premier indiqué par Hancock, s'applique à des objets de faible épaisseur.

Caoutchouc sulfuré alcalin. — M. Gérard est parvenu à prévenir ou atténuer beaucoup les altérations spontanées du caoutchouc sulfuré par un 3e procédé de sulfuration : on saupoudre avec un mélange de 6 de soufre et 6 à 10 de chaux pulvérulente (CaO,HO), 100 parties de caoutchouc écrasé en lames rugueuses; l'incorporation des matières s'effectue d'une façon intime, en passant à plusieurs reprises le caoutchouc saupoudré entre les cylindres écraseurs, chauffés intérieurement à 45 ou 50° par la vapeur. Le caoutchouc est ensuite travaillé par les procédés usuels décrits ci-après. On effectue à volonté la sulfuration des objets confectionnés : tubes, rondelles, lames, étoffes, etc., en les tenant immergés en vases clos, dans l'eau ou la vapeur, à la température de + 140°, durant 1 heure et demie à 3 heures suivant l'épaisseur des objets ; la superficie perdant une partie du soufre et de la chaux, ou du sulfure de calcium et de l'hyposulfite de chaux, par l'espèce de lavage qu'elle éprouve, se trouve moins sulfurée, plus souple, tandis que dans les préparations ordinaires la couche superficielle est plus fortement sulfurée et plus cassante; d'ailleurs la présence de la chaux dans le caoutchouc s'oppose au dégagement intérieur du gaz sulfhydrique qui formerait des *soufflures*, et à ce que le caoutchouc, même longtemps chauffé entre les brides des tuyaux à vapeur, puisse prendre un excès de soufre, car celui-ci formerait plutôt un sulfure et un hyposulfite alcalins.

Altérations spontanées du caoutchouc sulfuré. — La température surtout au-dessus de 130° et le contact prolongé des métaux à cette température déterminent des altérations qu'il importe de connaître : sous cette influence le soufre en excès se combine à la matière organique, et le caoutchouc perd graduellement sa souplesse, son élasticité, de façon à ne plus pouvoir produire l'effet qu'on en attendait : de rendre hermétiques les joints des tubes en interposant entre les brides une rondelle de caoutchouc élastique.

Dans son contact avec certains métaux, le plomb, l'argent, l'or,

Digitized by Google

il détermine la formation de sulfures noirs, résultant de la réaction du soufre sur ces métaux.

Le caoutchouc plus ou moins sulfuré dégage une odeur sensible d'acide sulfhydrique, ce qui tient à une combinaison graduelle du soufre, en excès, avec une partie de l'hydrogène de la matière organique et cette matière elle-même, combinaison qui donne lieu aux phénomènes précités d'une rigidité plus grande, et au dégagement continuel d'hydrogène sulfuré, cause principale de l'odeur désagréable du caoutchouc vulcanisé; cette odeur est amoindrie dans le caoutchouc qu'on a soumis à la désulfuration par les solutions alcalines chaudes. Une des causes d'altération est sans doute celle que nous avons indiquée plus haut, relativement au caoutchouc normal, c'est-à-dire une oxydation lente par l'oxygène de l'air. M. Gérard a constaté que le mélange d'un peu de brai sec, de goudron de houille, avant la vulcanisation préserve le caoutchouc de l'altération que l'air lui fait subir, et que cet habile manufacturier attribue à une déperdition d'huile essentielle normale.

4. Extraction du caoutchouc.

On tire le caoutchouc principalement du Brésil, de Mexico, de Buenos-Ayres, de Carthagène, de Valparaiso, de Java, de Sumatra, du royaume d'Assam, de Singapore, du Gabon et de plusieurs autres parties de l'Afrique (*), en sorte que, comme on le voit, l'Amérique, l'Asie et l'Afrique concourent à livrer au commerce cette matière première.

La meilleure qualité de caoutchouc brut, vendu de deux à trois fois plus cher que les autres variétés, est désignée sous le nom de Para, province et ville du Brésil, dont le commerce est facilité par la navigation sur la branche méridionale de l'Amazone.

(*) Depuis 1853, il arrive d'Afrique un *caoutchouc* naturel, très-élastique et tenace, blanchâtre, mais contenant 0,35 à 0,40 d'eau, en partie logée dans des cavités plus ou moins grandes; il exhale une odeur vineuse, aigre, légèrement putride comme le jus du tan en contact avec les peaux; ce produit est extrait, sans doute, en recueillant le suc liquide, laissant rassembler et s'agglomérer à la superficie le principe immédiat, et l'expédiant ainsi en masses volumineuses sans éliminer le liquide séveux; on l'obtiendrait moins aqueux en laissant le *lait* dans des vases plats où la *crème* se solidifierait plus mince. On pourrait laver et dessécher les lambeaux avant de les agglomérer en masses, on éviterait sans doute ainsi les altérations qu'il éprouve après son arrivée ou même plus tard lorsqu'il a subi les façons et transformations usuelles.

Digitized by Google

Ce caoutchouc du Brésil nous arrive sous les formes de poires creuses, de lames ou de plaques.

Voici l'aspect que présentent plusieurs autres sortes commerciales de caoutchouc brut, de qualité moins bonnes et plus altérables que le caoutchouc du Brésil, et surtout que celui du Para :

Java : En masses de 0,25 à 0,20 de mètre cube formées de plaques et lanières enroulées, brunes, irrégulières, très-élastiques, mais renfermant jusqu'à 10, 15, même 20 0/0 de matières étrangères.

Valparaiso (Chili) : En lames plus épaisses, enroulées, plus brunes, un peu moins élastiques.

Gabon (Sénégal, Afrique française) : Lanières larges, épaisses, isolées, blanchâtres, hydratées, odeur de tan aigri, convenablement élastiques, mais spontanément altérables, plus rapidement que les précédentes. En Algérie on a obtenu du Ficus elastica, cultivé dans les pépinières du gouvernement, un caoutchouc analogue à celui du Gabon.

Carthagène (Nouvelle-Grenade) : Lames brunes fibreuses, élasticité restreinte.

Buenos-Ayres (Rio de la Plata) : Morceaux épais, blanchâtres, hydratés, peu odorants, bonne élasticité.

Assam : Masses très-épaisses, assez homogènes, souples, blanchâtres, hydratées, odeur de cuir assez prononcée, d'une bonne élasticité, mais spontanément altérable.

Dans ces diverses contrées le mode d'extraction est fort simple; l'on pratique aux arbres jusqu'au liber des incisions par lesquelles le suc laiteux s'écoule : au Brésil on le reçoit dans des cavités pratiquées au pied des arbres, puis on le fait adhérer par immersion sur des moules en argile séchée, ayant la forme de bouteilles irrégulièrement arrondies : le liquide s'épaissit à l'air, le principe spécial se concrète et forme des couches qui se soudent en se superposant. On hâte la dessiccation en chauffant au-dessous d'une flamme légère les couches qui se superposent. Lorsque l'épaisseur atteint de 8 à 10 millimètres, et que la solidification est suffisante, on plonge le tout dans l'eau, la terre argileuse se délaye, on la fait sortir par le goulot de l'enveloppe en caoutchouc solidifié, et l'on obtient la *gomme élastique* brute en forme de poires creuses; quelquefois le moulage se fait sur une épaisse lame de terre ou sur une sorte de battoir en bois, que le suc enveloppe de même; cette dernière forme permet de faire aisément sécher au feu la couche de caoutchouc, ce qui prévient les altérations ultérieures; on coupe les bords sur trois des côtés, et l'on obtient une plaque plus ou moins épaisse et irrégulière de caoutchouc.

Le caoutchouc se présente sous des formes variées dans le commerce, parfois en lanières roulées en torsades et réunies en paquets. On reçoit particulièrement de l'Inde orientale et de l'Afrique du caoutchouc en masses volumineuses provenant du liquide laiteux reçu et concrété dans des trous en terre pratiqués

Digitized by Google

au pied des arbres incisés. D'autres masses importées résultent de la superposition de plaques enlevées à la superficie des vases où la matière crémeuse se rassemble et se concrète.

On a essayé d'expédier, des lieux de production en Europe, le suc naturel (séve descendante) ou lait de caoutchouc, les altérations spontanées ont été prévenues par l'addition de quelques centièmes d'ammoniaque. Cette sorte d'importation, plus abondante en Angleterre que chez nous, n'a eu toutefois aucun résultat industriel sérieux.

M. Anthoine, représentant de la Californie à l'Exposition universelle de 1855, a proposé une nouvelle méthode d'extraction rapide du caoutchouc : il fait écouler le suc dans un baquet, et facilite la séparation de la *crème* de caoutchouc en ajoutant au suc 2 à 3 centièmes de rhum ou d'eau-de-vie; puis il verse le liquide dans un châssis tendu de toile et posé sur le sable, le liquide aqueux s'infiltre dans le sable, tandis que la couche surnageante de caoutchouc s'applique sur la toile. On l'en détache aisément pour l'étendre et la faire sécher à l'air.

Les feuilles ainsi préparées, admises à l'Exposition, constituaient les premiers échantillons de ce nouveau produit venus de Carthagène en Europe.

Une variété de caoutchouc, dont on ne connaît pas encore les applications praticables, nous vient de Vizagapatam; elle paraît extraite du suc de l'Euphorbia antiquorum (Roxburgh), et se présente en plaques de 5 ou 6 millimètres d'épaisseur, dure, non élastique, un peu souple, susceptible de s'amollir par la chaleur, de devenir alors très-adhésive, et de reprendre ses caractères primitifs en refroidissant; elle pourrait sans doute servir aux impressions sur étoffes de poudres métalliques à chaud, et à d'autres usages où sa propriété adhésive et sa résistance à l'humidité seraient mises à profit.

Plusieurs sortes de caoutchouc arrivent en Europe altérées par suite de la putréfaction de la séve aqueuse interposée.

On doit à M. Faraday une analyse du suc naturel du Siphonia cahuchu contenant le caoutchouc, publiée en 1824; elle a donné les résultats suivants :

Caoutchouc	31,70	100
Albumine	1,90	
Substance amère azotée, soluble dans l'eau et l'alcool	7,13	
Substance soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool	2,90	
Cire, traces; eau contenant un peu d'acide	56,37	

Ce suc avait un poids spécifique de 1011,74. Appliqué sur un

Digitized by Google

corps solide, il s'est concrété en une pellicule élastique, flexible, tenace, jaunâtre. Le suc chauffé se coagule entièrement sous le caoutchouc crémeux.

On aurait un grand intérêt à connaître les agents capables, soit de conserver l'état émulsif du suc pour le transporter économiquement en Europe (*), soit de hâter la séparation du caoutchouc afin de l'extraire sans altération.

5. Historique des industries fondées sur l'emploi du caoutchouc.

Le caoutchouc et quelques-uns de ses usages grossiers étaient connus depuis fort longtemps dans l'Amérique du Sud et dans l'Inde.

En 1736, la Condamine, de l'Institut de France, envoyé au Pérou avec Bouguer pour des déterminations astronomiques, adressa le premier échantillon de cette substance à l'Académie des sciences de l'Institut. Fresnau et Macquer adressèrent en 1751 et 1768 à l'Académie des sciences des échantillons du caoutchouc récolté à Cayenne.

Importé seulement vers la fin du siècle dernier en Angleterre, le caoutchouc y fut désigné sous le nom d'*India-rubber*. Pendant longtemps, on n'en fit guère, en effet, d'autre usage que pour effacer par le frottement les traces du crayon de graphite (*mine de plomb*); il fut nommé en France *gomme élastique*.

En 1790, on se servit des produits bruts découpés en lanières pour former des pelotes ou balles élastiques; on en faisait des ligatures extensibles, des espèces de ressorts; on parvenait à ramollir le caoutchouc et à l'étendre sur les tissus grossiers qu'on voulait rendre imperméables. Fourcroy parvint à le gonfler et à le dissoudre partiellement au moyen de l'éther.

En 1791, Grassart en confectionna des tubes au moyen de lanières découpées, contournées en hélice, soudées et moulées sur des tubes légèrement coniques en verre. On rendit à la fois résistants et régulièrement flexibles ces tubes en les formant comme une enveloppe continue autour de *ressorts* dits *de bretelles* en acier ou en laiton.

Nadler, en 1820, trouva le moyen de découper le caoutchouc

(*) Il paraît qu'une addition à ce suc de 0,25 d'ammoniaque liquide produit cet effet, surtout lorsqu'on enferme le mélange immédiatement en vase hermétiquement clos.

Digitized by Google

en fils propres à façonner divers objets usuels et des tissus élastiques. Quelques années plus tard, Mackintosch perfectionna la fabrication des tissus fins, simples ou doubles, rendus imperméables par une couche de pâte de caoutchouc et d'essence de térébenthine interposée; il donna une grande extension à la fabrication des manteaux confectionnés avec ces tissus et qui portent encore son nom.

Vers 1830, Rattier et Guibal appliquèrent la propriété du contrebandier de durcir, étendu au froid, pour tisser (comme *chaîne*) les fils roidis de caoutchouc, ils en ont confectionné des lacets, qui, échauffés à + 40°, se contractaient et reprenaient leur élasticité primitive; ils obtinrent en ce genre des produits remarquables par leur perfection, encore fabriqués aujourd'hui, mais susceptibles de durcir au *froid*.

Le brevet d'Hayward, pris le 24 février 1839 par Goodyear, son représentant, signalait les changements opérés sous l'influence d'une minime quantité de soufre, mais il n'indiqua ni les proportions, ni la température utiles à la transformation.

En 1844, Goodyear décrivit les propriétés entrevues par lui dès 1839, que le soufre donne au caoutchouc en s'y unissant; on désigna dès lors cette opération sous le nom de *volcanisation* ou de *vulcanisation*.

La même année Hancock parvint à vulcaniser le caoutchouc en se servant d'un bain de soufre.

MM. Rattier et Guibal améliorèrent les procédés de préparation et de sulfuration du caoutchouc. Parkes, en 1846, trouva le moyen de *vulcaniser* le caoutchouc en immergeant à froid les objets confectionnés, dans du sulfure de carbone contenant $\frac{1}{40}$ (ou pour 100, 2,5) de protochlorure de soufre; M. Peroncel et plusieurs autres manufacturiers donnèrent à ce moyen diverses applications, et confectionnèrent une foule d'objets usuels pour les arts industriels, la chirurgie et l'économie domestique.

M. Guibal confectionna à l'aide de caoutchouc et de talc mélangés en pâte des cylindres dans lesquels on découpe d'épaisses rondelles interposées dans les étoupes des *Stuffing-boxes*.

Récemment, M. Gérard a construit une ingénieuse machine découpant à la fois 150 fils prismatiques au lieu des 8 à 10 obtenus naguère (*voy*. p. 207).

M. Gillard est parvenu à former des ballons assez imperméables et légers pour être gonflés par l'hydrogène, et s'enlever dans l'air (*voy*. plus loin la description de ce procédé).

Digitized by Google

Nous décrirons maintenant les principales opérations auxquelles le caoutchouc brut donne lieu dans plusieurs fabriques importantes qui transforment cette matière.

Lorsque les procédés d'extraction du caoutchouc aux contrées de production seront perfectionnés, on pourra sans doute obtenir directement des plaques épaisses et homogènes, des cylindres exempts de corps étrangers. Il sera dès lors facile de transformer mécaniquement ces produits bruts, bien moins altérables, en lames minces, et fils fins, et d'en confectionner une foule d'objets plus résistants que ceux qui sont préparés en malaxant le caoutchouc, car alors la texture naturelle ne sera plus modifiée défavorablement par une température trop élevée.

6. Fils de caoutchouc normal.

Les bouteilles irrégulières du caoutchouc brut du Para, amollies dans l'eau chaude, coupées en deux et aplaties (*), sont découpées, au couteau circulaire mécanique, en disques que l'on fixe sur un axe; celui-ci présente le disque tournant au tranchant d'un couteau mécanique circulaire : dès que le disque est entamé, il se découpe en spirale, et le ruban, plus ou moins mince à volonté, est enroulé sur un dévidoir; un filet d'eau facilite constamment l'action du couteau mécanique, qui débite ainsi la plus grande partie du disque réduit bientôt à un petit cercle (**). Le ruban est ensuite subdivisé simultanément en cinq à six fils en s'engageant entre six à douze doubles lames circulaires coupantes, à la manière des cisailles. Cette action est également favorisée par l'écoulement continuel d'un léger filet d'eau froide; un enfant, de l'autre côté, tire légèrement à lui les fils et aide ainsi le passage du ruban. Le fil obtenu par ce procédé est, en général, le plus résistant et le plus élastique que l'on puisse obtenir. On le tend, puis on lui ôte par le *froid* son élasticité, afin de le tisser aisément; on rend ensuite la contraction et toute l'élasticité aux tissus et divers objets finis en les chauffant quelques instants à $+45^0$ dans une étuve. Ces fils en caoutchouc

(*) On presse à cet effet entre des plaques en fonte les demi-bouteilles de caoutchouc chauffées à 100^0; lorsque les disques ainsi que les plaques interposées sont complétement refroidis, la forme plane est devenue permanente.

(**) Une simple disposition mécanique déplaçant le centre de rotation et accélérant le mouvement à mesure que la circonférence du disque de caoutchouc diminue, facilite et régularise l'action du couteau circulaire.

Digitized by Google

normal ont l'inconvénient de se durcir au froid et de s'amollir trop à la chaleur, aussi préfère-t-on généralement faire usage des fils en caoutchouc sulfuré (*voy.* p. 207).

7. Caoutchouc écrasé, lavé, aggloméré, découpé en feuilles, en fils, moulé, étiré en lames, interposé dans les tissus.

Écrasage du caoutchouc. — Une des premières préparations que l'on fait subir au caoutchouc consiste à le faire tremper pendant 12 à 24 heures dans l'eau tiède, puis après l'avoir découpé en morceaux épais de 2 à 4 ou 5 cent., à l'aide d'un long couteau affilé, on fait passer successivement ces morceaux irréguliers entre deux gros cylindres lamineurs, ayant 40 cent. de diamètre, animés de vitesses différentes : l'un accomplissant un tour et l'autre deux tiers de tour par minute pendant qu'un filet d'eau tombe continuellement sur le cylindre supérieur.

Dans ces conditions les morceaux de caoutchouc sont écrasés, laminés, en même temps qu'étirés inégalement sur les deux sens; ils sortent en lames minces, granuleuses, persillées d'une foule de petits trous, offrant ainsi une grande surface à l'action des solutions faibles de soude et de l'eau chaude qui doivent les épurer et les rincer, de l'air qui doit les dessécher et des divers agents mécaniques et chimiques employés pour les agglomérer, les gonfler ou les dissoudre : tels sont, par exemple, les trituureurs appelés *loups* (*voy.* la page suivante), les hydrocarbures et le sulfure de carbone; nous indiquerons plus loin l'application de ces derniers liquides. Quant aux bouteilles ou poires creuses en caoutchouc brut, après les avoir laissées tremper dans l'eau tiède, pendant 3 heures, on les coupe en deux au moyen d'une lame circulaire de couteau mécanique, arrosée, qui tourne en saillie de la moitié de sa surface, dans la fente d'un établi (*); les poires ainsi ouvertes en deux parties laissent sortir dans l'eau où on les replonge les matières terreuses qu'elles ont pu retenir.

Pour le caoutchouc brut du Brésil, moins impur que les autres, les lavages à l'eau suffisent ordinairement; on le fait en-

(*) Dans toutes les opérations de découpage du caoutchouc, on fait couler un filet d'eau sur les lames coupantes et sur le caoutchouc, à la place où la section s'effectue, afin d'annuler la propriété adhésive du caoutchouc, et de prévenir l'élévation de température qu'occasionnerait le frottement, et qui augmenterait l'adhérence du caoutchouc à l'outil.

Digitized by Google

suite passer entre les deux cylindres *déchiqueteurs* qui les réduisent en nappes minces persillées de trous.

Agglomération du caoutchouc. — Cette opération forme la base d'un grand nombre des préparations qui nous restent à décrire. Voici comment on l'exécute :

Les lames minces *déchiquetées*, obtenues par l'écrasage, bien lavées et séchées à l'air, sont chauffées dans une étuve à 35° environ (*); on en forme un paquet de 14 kilogr. (et jusqu'à 30 kilogr. relativement aux ustensiles de ce genre dits *loups* ou *diables* du plus fort modèle) en y comprenant des rognures, bandelettes et autres *déchets* des opérations précédentes. Ce paquet, fortement trituré en l'introduisant entre un cylindre A ayant 17 cent. de diamètre (fig. 40 et 41) en fonte massive, armé de chevilles en fer enfoncées de 4 centimètres, ayant 5 millimètres de côté et 2 centimètres de saillie, et l'enveloppe cylindrique fixe en fonte BB, et la partie mobile C.

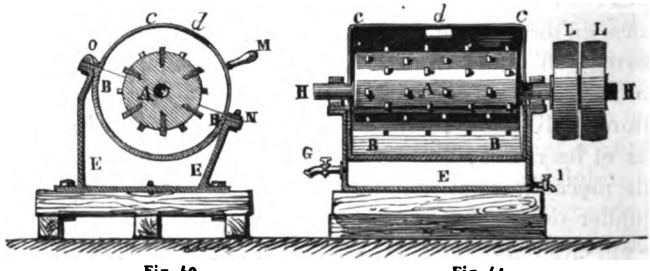


Fig. 40. Fig. 41.

Le paquet, de 14 kilogr., est fortement comprimé et étiré entre le cylindre denté qui tourne 60 à 100 fois sur son axe par minute, et l'enveloppe B et C garnie de quelques saillies en pointe à diamants; ce paquet s'échauffe successivement dans toutes ses parties, qui s'étirent, se soudent entre elles et forment bientôt un tampon aplati.

Le tampon, entraîné lentement par l'énergique friction des dents à cylindre, achève une révolution autour de l'axe pendant le temps que le cylindre en exécute de 30 à 40.

(*) Cet échauffement préalable n'est utile que pour la première opération, si on ne préfère injecter de la vapeur dans la double enveloppe du loup; en tous temps il est inutile pour les opérations suivantes, si ce n'est dans les temps très-froids, toute la masse du cylindre et de l'enveloppe en fonte étant assez chauffée par le rude frottement sur le rouleau de caoutchouc.

Digitized by Google

Pour donner une idée de cette trituration, il suffit de dire : 1° qu'elle nécessite une force mécanique de 5 chevaux; 2° que le paquet de caoutchouc, condensé par l'adhérence intime entre tous les fragments qui le composent, offre encore, au bout de 10 minutes, terme de l'opération, un diamètre de 18 à 20 centimètres, et une longueur de 40 centimètres. Telles sont ses dimensions au moment où il sort du *loup*, dans lequel sa forme était tout autre, puisqu'il se trouvait fortement comprimé entre des parois écartées seulement de 6 centimètres, et limité par les deux fonds du vase cylindrique, distants seulement l'un de l'autre de 35 centimètres.

On voit (fig. 42 et 43) A, A, les formes du rouleau de caoutchouc au sortir du *loup*.

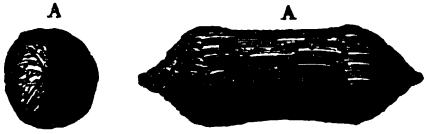


Fig. 42. Fig. 43.

Durant l'hiver et pendant les 10 à 15 premières minutes, on facilite l'agglomération du caoutchouc en échauffant à 45° le vase cylindrique par une injection de vapeur dans le double fond E (fig. 40 et 41), à l'aide du robinet G. Une ouverture rectangulaire *d* (ou plusieurs ouvertures étroites allongées) permet de voir et de toucher pendant ses révolutions le paquet ou tampon de caoutchouc.

Lorsque l'opération est finie, on ouvre le couvercle en soulevant la poignée M et ôtant les clavettes N.

Le rouleau enlevé, on le remplace par un deuxième paquet de 14 kilogr. préparé de la même manière.

Les rouleaux ont parfois acquis une température élevée par suite des frottements énergiques auxquels ils ont été soumis; cette température se conserve longtemps au centre en raison du peu de conductibilité de la substance, et il pourrait en résulter une altération notable si l'on n'avait la précaution, dès qu'ils sont extraits du *loup*, d'ouvrir en deux ces rouleaux suivant leur axe, à l'aide d'un coutelas, sorte de scie à main sans denture, mouillée par un filet d'eau.

L'inconvénient est plus grave dans les loups de plus forte dimension qui donnent des rouleaux pesant de 28 à 30 kilogr.; on l'évite en grande partie et l'on prévient l'introduction de l'air dans le caoutchouc en remplaçant les chevilles en fer par des cannelures arrondies, offrant des saillies de 4 cent. et ayant

Digitized by Google

$0^m,04$ de largeur à la base. Cette disposition adoptée par M. Guibal lui permet de mouler directement par la pression les rouleaux sortant du loup.

Blocs en caoutchouc. — Lorsqu'on veut transformer les rouleaux en pains ou en blocs, on les met à l'étuve de manière à les chauffer à 45° dans toute leur masse; ces rouleaux sont ensuite mis en lames épaisses en les engageant entre des cylindres creux chauffés intérieurement à 40°, par une injection de vapeur, écartés de 3 à 4 centimètres; on superpose six ou huit de ces lames sur la plate-forme d'une presse hydraulique, et on les soumet à une très-forte pression durant six ou huit jours. Les lames épaisses se soudent entre elles; le refroidissement les maintient dans la forme, qu'elles ont prise, d'un bloc prismatique rectangulaire; la pression énergique et prolongée six ou huit jours les soude et les étend un peu. Le bloc, ainsi préparé, est gardé à la cave le plus longtemps possible, ou plusieurs mois en magasin.

Lorsqu'on veut débiter un de ces blocs rectangulaires de caoutchouc en feuilles de différentes épaisseurs, on le fixe avec de la pâte de caoutchouc sur le plateau, mobile horizontalement, d'un couteau mécanique disposé comme une scie à débiter les feuilles de placage. Le plateau s'avance par une longue vis avec le pain qu'il supporte; celui-ci s'appuie ainsi sur le tranchant d'une lame horizontale très-coupante et animée d'un mouvement rapide de va-et-vient (600 à 800 battements par minute); afin de détruire l'élasticité et de prévenir l'échauffement et l'adhérence du caoutchouc, on fait constamment couler sur le tranchant d'acier un petit filet d'eau froide.

Lorsque toute la longueur du pain est parcourue par la première section du couteau, on recule le pain, on l'élève, à l'aide de vis sous le support, de 1/3, 1/2, ou plusieurs millimètres, suivant l'épaisseur des feuilles qu'on veut obtenir, puis on recommence une nouvelle section; ainsi de suite, jusqu'à ce que toute la masse soit divisée en feuilles d'épaisseur régulière; les feuilles ainsi obtenues sont employées pour fabriquer des tubes, bracelets, jarretières, ballons légers et divers ustensiles de chirurgie; tous ces objets, après leur confection, doivent être sulfurés afin de rendre leur élasticité stable (*).

(*) On peut obtenir directement des feuilles plus longues en soudant deux ou trois pains ou blocs bout à bout, il suffit de trancher bien net ces extré-

Digitized by Google

Blocs cylindriques. — M. Guibal obtient très-facilement des cylindres pleins en plaçant dans un moule creux cylindrique en fonte tournée intérieurement, un des rouleaux (fig. 42 et 43 ci-dessus), dès qu'il est obtenu par l'agglomération dans le loup.

Ce rouleau placé verticalement est pressé fortement au moyen d'un piston métallique qu'une presse hydraulique fait enfoncer.

Lorsque la pression maximum a fait prendre au rouleau (amolli par la chaleur acquise dans le loup) la forme cylindrique, on maintient cette pression à l'aide d'un double étrier et de clavettes, reliant les fortes traverses inférieures et supérieures qui transmettaient la pression, 24 heures ou même davantage, pendant que le caoutchouc se refroidit et se moule de manière à conserver la forme cylindrique permanente; on utilise de nouveau la presse afin de mouler de même les rouleaux au fur et à mesure de leur sortie du loup.

Les cylindres sont ensuite découpés en lames ou feuilles, au moyen du couteau mécanique ci-dessus indiqué; mais dans ce cas la section devant avoir lieu suivant une spirale, il a fallu faire tourner le cylindre, non par le mouvement uniforme de son axe, mais suivant une vitesse uniforme de la feuille que le couteau enlève. M. Guibal a résolu ce problème difficile par une disposition très-simple et fort remarquable; le mouvement de rotation est communiqué au cylindre de caoutchouc à l'aide d'une toile sans fin qui, guidée par des rouleaux, et conservant toujours la même vitesse puisque sa longueur ne varie pas, permet à chaque oscillation du couteau d'avancer d'une égale quantité; il en résulte que les rayures légèrement marquées par chaque oscillation sont équidistantes comme celles que l'on obtient en faisant avancer d'un mouvement uniforme les blocs rectangulaires placés horizontalement sur la table mécanique.

Il est facile de réunir ces feuilles les unes au bout des autres, de les transformer en tubes ou autres objets creux de toutes formes, car il suffit de couper nettement les bords que l'on veut

---

mités, de les enduire d'une pâte de caoutchouc avec la benzine et de les tenir en contact par une pression suffisante durant plusieurs heures. Le dissolvant étant absorbé par les deux masses contiguës, la réunion est complète comme dans une soudure autogène, le découpage du long bloc s'effectue sans difficulté pourvu que l'on ait une assez longue table à chariot sur un bâtis en fonte très-stable par sa masse pesante. En tout cas, afin de prévenir l'adhérence entre les feuilles récemment découpées, on les mouille avec une solution très-faible de soude ou de savon.

Digitized by Google

unir ensemble et de mettre les sections en contact pressées ou battues au marteau sur une enclume pour qu'elles adhèrent bientôt fortement. On doit opérer dans un lieu chaud (à 25°) et employer des feuilles à cette température. Si elles avaient été antérieurement refroidies à 0°, on devrait les chauffer à 40° pour leur rendre leur souplesse, leur élasticité et leur faculté adhésive. Les divers objets obtenus de ces feuilles soudées, tubes, chaussures, cylindres, ballons ou bouteilles, peuvent être, comme les feuilles elles-mêmes, sulfurés à froid par le procédé ci-après décrit.

Depuis peu de temps on a remplacé avec avantage dans plusieurs usines l'ustensile appelé *loup* ou *diable* (p. 150) par un laminoir formé de deux cylindres creux en fonte, de 33 cent. de diamètre et 75 cent. de long, chauffés intérieurement par la vapeur ; l'un des cylindres est cannelé longitudinalement, il tourne avec une plus grande vitesse, dans le rapport de 3 tours pour 2 tours effectués par le cylindre uni, le mouvement étant transmis d'un arbre à l'autre par des roues d'engrenage d'un diamètre différent. Les axes des deux cylindres sont dans le même plan vertical, on engage entre eux environ 20 kil. de caoutchouc en lames déchiquetées; le pétrissage s'effectuant à découvert est plus facile à diriger, et produisant un manchon peu épais, on n'a plus à craindre l'accumulation de chaleur au centre de la masse.

8. Fils en caoutchouc aggloméré.

Pour préparer des fils en caoutchouc, on découpe à l'emporte-pièce ou au couteau mécanique circulaire une feuille épaisse (de 2 ou 3 cent.) en disques, ayant un diamètre de 15 à 20 cent.; ces disques à leur tour sont découpés au couteau mécanique dans le sens d'une spirale en lanières ou rubans que l'on subdivise en fils, comme nous l'avons dit relativement au caoutchouc naturel (p. 200). On peut préparer de deux autres manières les disques à découper en lanières : en tranchant sous cette forme, avec le couteau circulaire, soit les blocs cylindriques obtenus par le moulage avec pression des rouleaux sortant du loup, soit les cylindres préparés en enroulant autour d'un axe une nappe de caoutchouc malaxée puis laminée entre des cylindres chauds.

Digitized by Google

9. Nouvelle machine à découper 150 à 250 fils à la fois.

La fabrication des fils *carrés* (prismatiques rectangulaires) a reçu depuis deux ans une grande amélioration réalisée à l'aide d'une machine inventée et mise en pratique par M. Gérard. Voici comment on opère : il faut d'abord préparer, en employant le caoutchouc du Para de 1re qualité, malaxé avec 6 centièmes de soufre, une feuille plus ou moins mince étirée entre des cylindres chauds.

Cette feuille, saupoudrée de talc dessus et dessous à mesure qu'elle sort entre les cylindres et s'étend sur une table unie, s'enroule avec une toile interposée sur un mandrin creux (sorte de bobine en tôle). Sa largeur est d'environ 66 cent., sa longueur totale de 60 mètres; quant à l'épaisseur vérifiée à l'aide d'un ingénieux et solide compas construit par Froment (le savant mécanicien dont nous déplorons la perte récente), elle varie dans les limites de 0mm,5 à 1, 2 ou 3 millim., correspondantes à des fils dont la section offre un carré ayant des côtés de l'une de ces quatre dimensions.

Toutes les feuilles enroulées ainsi sont plongées, à l'aide de tringles qui traversent l'axe creux des bobines, dans un cylindre vertical en tôle forte où elles sont exposées pendant deux heures à la température de 140° que produit la vapeur d'eau injectée sous la pression de quatre atmosphères dans le cylindre clos.

C'est alors que la longue feuille de caoutchouc est prête à être découpée en trois passes dans toute sa largeur, tout en ménageant une marge sur les bords afin de compenser quelques irrégularités de parallélisme.

Le principal organe de l'ingénieuse machine produisant ce remarquable résultat se compose de 150 à 250 lames circulaires ayant 7 cent. de diamètre et un dixième de millimètre d'épaisseur, formées à l'emporte-pièce dans les minces plaques d'acier à ressort de montre; ces lames sont séparées et maintenues à distance égale les unes des autres par des rondelles en laiton de un demi à 1, 2 ou 3 millimètres d'épaisseur, et de 6 cent. de diamètre; toutes serrées fortement par un écrou sur un arbre solide fileté. Au-dessous est disposé un cylindre plein en caoutchouc demi-dur monté sur un arbre parallèle au premier et dans un même plan vertical. Ce cylindre, dans lequel pénètrent légè-

Digitized by Google

rement les lames d'acier, soutient les fils à mesure qu'ils passent et sont découpés. On engage la feuille de caoutchouc mouillée entre le jeu de lames un instant soulevé afin de ménager en avant une bordure marginale, puis on communique à l'arbre le rapide mouvement de 1500 tours par minute, tandis que le cylindre plein en caoutchouc, également traversé par un arbre, fait seulement 8 à 10 tours; un arrosage continuel de minces filets d'eau prévient l'adhérence et le frottement, un peigne à dents de laiton, interposées entre les lames, dégorge les minces lambeaux de caoutchouc. La feuille de caoutchouc ainsi découpée sort sans solution de continuité apparente, tant sont étroites les sections; mais le plus léger attouchement suffit pour montrer les 150 à 250 fils éparpillés. On met cet assemblage de fils en écheveaux que l'on nettoie dans une solution de potasse chauffée à 100° qui adoucit la superficie (*), puis dans l'eau pure. Après les avoir séchés à l'air, on les passe en les écartant sur un établi entre les dents cylindriques verticales en cuivre afin de détruire quelques légères adhérences; enfin on les expédie pour former les chaînes des métiers à tisser.

Cette machine à découper produit mieux et plus facilement le même nombre de fils, dans un temps égal, que 10 à 15 machines anglaises usuelles.

Balles pleines en caoutchouc. — Voici comment on confectionne ces balles : on présente, par sa pointe, un rouleau de caoutchouc (fig. 42 et 43) (aggloméré au loup) à l'action d'une râpe cylindrique, formée d'une feuille de tôle percée, les ébarbures en dehors comme les râpes à sucre. Le frottement énergique qu'opère le mouvement rapide (500 à 600 tours à la minute) divise la masse du caoutchouc en menus morceaux, qui, s'étant échauffés par ce frottement, ont acquis une propriété adhésive telle qu'ils forment une seule masse pulpeuse et molle; en cet état on en fait à la main une boule irrégulière qu'on place aussitôt dans un moule en fonte offrant deux cavités hémisphériques tournées et polies; un étrier à vis permet de serrer fortement les deux moitiés du moule; un petit excès de la matière

(*) Afin de faire réagir régulièrement les solutions alcalines sur les volumineux écheveaux, ceux-ci sont placés sur des diaphragmes séparés d'une sorte de cage en tôle trouée, mobile, portée par une tige, de sorte que l'on peut très-facilement les plonger et les émerger à plusieurs reprises, évitant ainsi toute stagnation du liquide qui rendrait son action irrégulière.

Digitized by Google

molle sort dans le joint et forme un bourrelet; on fait disparaître ce bourrelet en changeant la boule de place dans le moule. On serre plus fortement encore et l'on expose au froid; 12 heures après, on peut démouler et garder la balle devenue très-dure. Lorsqu'on veut lui rendre son élasticité première, on la tient une demi-heure dans l'étuve ou dans l'eau chauffée à 50°, puis on la laisse refroidir à la température ordinaire avant de s'en servir ou de la livrer au commerce (*).

Feuilles en caoutchouc étiré. — On prépare ces feuilles par une sorte de laminage à chaud : après avoir aplati par la pression ou coupé en deux longitudinalement par un plan passant dans l'axe, un rouleau trituré au loup, on réchauffe à 40 ou 50° dans l'étuve la plaque épaisse obtenue; on la passe alors, à plusieurs reprises, entre les cylindres très-graduellement serrés d'un laminoir; ces cylindres sont creux; leur température est élevée à 80° environ par des barres de fer chauffées au rouge, introduites dans l'intérieur de chacun d'eux ou mieux par la vapeur; lorsque l'épaisseur du caoutchouc est réduite à 2 ou 3 centimètres, on peut repasser plusieurs fois encore en repliant en deux chaque fois cette sorte de nappe, afin de mieux malaxer la matière et de la rendre homogène.

Enfin on serre les vis de pression de chacun des coussinets du cylindre supérieur, puis on engage une dernière fois la nappe de caoutchouc amolli; la feuille qui sort du côté opposé est alors très-mince. On pourrait l'obtenir d'une longueur indéfinie, puisqu'elle continue de se former tant qu'on ajoute de la matière préalablement malaxée au devant du laminoir.

Cette feuille mince est molle et fortement collante; on peut l'engager entre deux tissus et faire passer les trois épaisseurs entre les deux cylindres d'un deuxième laminoir; on prépare ainsi des tissus imperméables très-solides, un peu lourds, mais exempts

(*) On peut envelopper ces balles élastiques de tontisse de laine teinte, en les enduisant d'une solution épaisse de caoutchouc à l'essence; puis les roulant dans la laine tontisse, celle-ci adhère au vernis et est retenue très-fortement après une dessiccation à l'étuve; si l'on voulait rendre leur élasticité durable par la sulfuration, il faudrait interposer dans la masse du caoutchouc, pendant sa trituration dans le *loup*, 6 à 8 centièmes de fleur de soufre; puis, après le moulage, plonger les moules pleins dans un cylindre que l'on fermerait, et dont on élèverait la température à 140° par une injection de vapeur. On en peut faire autant des divers objets, les uns (rouleaux, cylindres, etc.) préparés par une malaxation dans le loup, les autres (cylindres pleins ou creux, lames épaisses, feuilles minces, etc.) obtenus par une malaxation et un laminage entre les cylindres chauffés à 75 ou 80°.

Digitized by Google

de l'odeur forte des *dissolvants* ordinaires, puisque ceux-ci sont exclus de la préparation.

Lorsque l'on se propose de laisser à nu l'une des faces du caoutchouc, on fait passer entre les cylindres un seul tissu sur lequel la lame repose. On fait à volonté adhérer les bords de ce double tissu, replié en deux et découpé sous les formes circulaires, elliptiques, rectangulaires. Les bords du caoutchouc, mis en contact et pressés à chaud, se soudent et forment un vase clos. On réserve dans un des angles la place d'un ajutage que l'on fixe en le serrant après avoir interposé de la pâte de caoutchouc. Cet ajutage portant un petit bouchon à vis peut servir à introduire dans le vase ou sac la solution propre à vulcaniser la feuille de caoutchouc et ensuite l'air avec lequel on gonfle plus ou moins cette sorte de sac ou coussin pour le rendre *élastique*.

Lorsque l'on veut obtenir isolément la feuille de caoutchouc, on la fait passer, au sortir du laminoir chaud, dans un bain d'eau froide très-légèrement alcalisée, puis au delà on l'enroule sur un envidoir; au lieu d'eau, pour éviter l'adhérence, on peut saupoudrer sur ses deux faces du talc en poudre (silicate de magnésie naturel).

Si, d'après la méthode de M. Gérard, le laminage s'effectue assez lentement entre des cylindres intérieurement chauffés par la vapeur, les feuilles conservent la minceur acquise.

On peut donner aux feuilles obtenues ainsi des couleurs diverses à l'aide de poudres opaques.

C'est ainsi que le *blanc de zinc* produit une teinte blanchâtre et le vermillon un beau rouge; on obtient un jaune ou rouge orangé avec les ocres, le bleu avec l'outremer, le noir avec les charbons d'os ou d'ivoire ou de fumée (*voy.* p. 101).

C'est encore d'après les mêmes principes que M. Gérard est parvenu à former d'une seule pièce des sortes de tapis de pied à dessins en relief et gaufrage profond : une lame épaisse de caoutchouc malaxée avec du soufre et des poudres colorées, puis très-fortement comprimée entre deux plaques creuses en fonte chauffées par la vapeur d'abord à + 115° pendant 1 heure, puis 2 heures à + 140° afin d'effectuer la sulfuration. Ces remarquables tapis peuvent avoir 2 mètres de long et 1 mètre de large, et comme il est facile de multiplier chacun des gaufrages de 2 mètres, MM. Aubert et Gérard fabriquent pour de longues galeries des tapis en pièce qui ont jusqu'à une étendue de 100 mètres.

Digitized by Google

10. Dissolutions, pâtes de caoutchouc, huile à graisser les machines et masties de caoutchouc.

Pâtes et solutions de caoutchouc. — Les feuilles minces et celles que l'on obtient par l'écrasage et la dessiccation (*voy.* p. 211) sont très-propres à la confection des pâtes et solutions de caoutchouc; on les divise en menus fragments; on les met en contact dans un vase clos avec une fois $\frac{1}{2}$, 2 fois ou 3 fois leur poids d'essence de térébenthine rectifiée ou mieux de benzine. Au bout de 24 ou 48 heures le caoutchouc est gonflé et amolli; on le malaxe dans une broyeuse à cinq cylindres (fig. 44). Chacun des

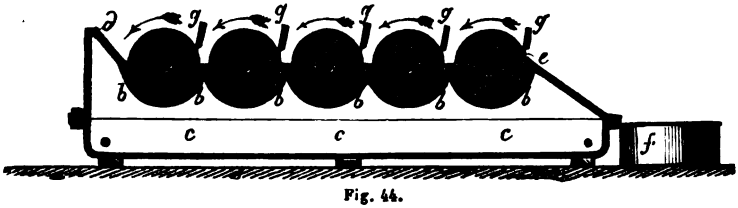


Fig. 44.

cylindres a 12 centimètres de diamètre et 40 de longueur; il tourne (suivant le sens des flèches) dans une cuvette *b*, qui forme la partie supérieure d'une bâche creuse *bc*, plus ou moins chauffée par une injection de vapeur. Le mélange posé dans la rigole *d* s'engage entre le premier cylindre et sa cuvette; arrivée de l'autre côté de la cuvette, la matière malaxée une fois, rencontre une lame de couteau *g* tangente à la surface du cylindre; elle retombe et s'engage entre le deuxième cylindre et sa cuvette : on voit qu'elle parcourt ainsi, de proche en proche, les cinq cuvettes où elle se broie de plus en plus, et arrive en *e* sur un plan incliné qui la dirige vers une petite caisse *f* servant de récipient.

Dans la broyeuse ainsi perfectionnée par M. Peroncel, les cinq cylindres reçoivent de cinq vis sans fin, montées sur un même axe, le mouvement d'une égale vitesse communiqué par ces vis à chaque roue d'engrenage adaptée à l'axe de chaque cylindre (*).

(*) On pourrait recouvrir cette broyeuse d'une enveloppe mobile en tôle qui préviendrait l'évaporation de l'essence et serait surtout utile lorsqu'on emploie l'*essence* légère de houille ou les carbures d'hydrogène dits *benzine* plus volatils que l'essence de térébenthine; malgré la perfection de ce broyage, le frottement qu'il occasionne exigeant une force mécanique considérable, on préfère aujourd'hui les simples broyeurs à trois cylindres tangents (d'Hermann), qui dans le même temps et avec une force moindre donnent près de dix fois autant de produit.

Digitized by Google

Les pâtes plus ou moins épaisses ou fluides ainsi préparées servent à divers usages : pour faire des raccords entre des objets en feuilles de caoutchouc; pour souder bout à bout des pains rectangulaires de caoutchouc aggloméré; pour enduire et rendre imperméables des tissus en y interposant une couche de ces pâtes à l'aide de cylindres et de toiles sans fin qui soutiennent et dirigent ces tissus. On emploie encore ces pâtes comme enduits des boiseries sur la face en contact avec des murs humides; on s'en sert même pour réunir, par un collage énergique et souple, des surfaces bien sèches de diverses pièces en bois d'ébénisterie ou d'instruments de musique. La pâte de caoutchouc sert encore à confectionner des reliures souples par un procédé très-simple : les livres, cahiers ou registres sont mis en presse, rognés, et tous les feuillets du dos, coupés dans un même plan, sont enduits de trois ou quatre couches de pâte séchées successivement; on pose sur la dernière couche une toile fine qui sert à fixer à la reliure tous les feuillets réunis.

Huile à graisser les machines. — L'huile de colza contenant 1 $\frac{1}{2}$ à 2 centièmes de caoutchouc (que l'on a coupé en très-minces lanières et dissous à l'aide d'une température de 120 à 130° soutenue pendant 5 ou 6 heures) est devenue légèrement brune et visqueuse : en cet état elle lubrifie très-bien les axes des roues et diverses parties frottantes des machines.

Mastic de caoutchouc. — Pour préparer ce mastic, on fait fondre le caoutchouc très-divisé en le chauffant avec ménagement à une température d'environ 220°; dès qu'il est fluide on y mélange, à l'aide d'une spatule, de la chaux éteinte en poudre : 2 parties de caoutchouc et 1 de chaux donnent un mastic mou; en doublant la dose de chaux, on obtient un mastic ferme, mais toujours souple. Ces mastics restent très-longtemps ductiles et tenaces; interposés entre le goulot d'un flacon et un obturateur usé sur les bords, ils procurent facilement une fermeture hermétique.

Si l'on voulait que la superficie extérieure du mastic pût sécher, on modifierait les dosages en employant pour 2 de caoutchouc, 1 de chaux, plus 1 de minium.

Ce système de bouchage hermétique a été proposé par M. Maissiat, et nous avons répété avec succès l'essai de cette application qui peut garantir la fermeture hermétique des flacons ou appareils pendant plusieurs années.

Emplâtres de caoutchouc. — La transformation isomérique du

Digitized by Google

caoutchouc, par la température de 220°, donne une matière visqueuse imperméable, que l'on a employée avec succès pour garantir les plaies du contact de l'air.

11. Tubes.

La pâte employée pour préparer ces tubes, comme les balles et ballons à parois plus ou moins épaisses, peut être composée de caoutchouc 59, oxyde de zinc 35, soufre 5, chaux pulvérulente 1; les feuilles sont talquées à leur superficie pour prévenir les adhérences; afin de leur donner plus d'homogénéité, on leur fait subir ordinairement un recuit en les plaçant pendant 1 heure sur une table creuse chauffée à 120° par la vapeur.

On prépare facilement ces tubes en présentant à des ciseaux la double épaisseur d'une feuille de caoutchouc, pliée sur une largeur proportionnée au diamètre du tube. L'incision des deux épaisseurs se fait sous un angle de 45° avec la surface de l'une des feuilles, et par conséquent de 135° avec l'autre (fig. 45); donnant alors par un mandrin la forme cylindrique, les deux surfaces de la section (fig. 46) s'appliquent l'une sur l'autre, et une pression par une barre ou quelques coups avec une règle plate suffisent pour établir le contact et une adhérence intime (*).

Fig. 45.

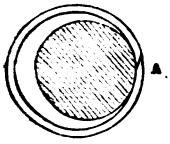


Fig. 46.

12. Grandes lames de caoutchouc, tissus imperméables, etc.

Ces procédés ont pour but de confectionner soit des enduits de caoutchouc pur ou coloré sur des étoffes, tissus de soie ou de toile, soit des lames de caoutchouc unies, d'une

(*) L'opération se fait en grand sur une longue table. Les feuilles sont soudées ainsi sur mandrins, contenant 4 centièmes de soufre introduit dans la pâte à des températures de 40 à 100°; lorsque les soudures sont faites, on effectue la sulfuration (*vulcanisation*) après les avoir enveloppées d'une toile, en les chauffant pendant $1^h \frac{1}{2}$ ou 2^h à + 132 à 140°: à cet effet, les tubes sur leurs mandrins ou gros fils de fer poli et talqué (de 5 à 15 millimètres de diamètre et 10 à 13 mètres de long) sont plongés dans un cylindre vertical de 12 à $13^m \frac{1}{2}$ de hauteur que l'on ferme hermétiquement. On introduit la vapeur en réglant la température à 134° à l'aide d'un manomètre indiquant une pression de 3 atmosphères.

Après le refroidissement, on retire les tringles. Si elles avaient contracté quelques adhérences, on détruirait celles-ci à l'aide d'une petite pompe à main injectant de l'eau entre le tube et le mandrin.

Digitized by Google

grande étendue, en caoutchouc pur ou mélangé avec des oxydes colorants.

Voici comment on opère : le caoutchouc est d'abord trempé dans l'eau chaude, découpé en lambeaux, écrasé entre deux cylindres, lavé et épuré, comme nous l'avons indiqué plus haut (*).

Les lanières rugueuses ainsi obtenues, sont desséchées pendant 24 heures à l'étuve, puis immergées dans trois fois leur poids d'essence rectifiée de térébenthine; elles restent en cet état de 24 à 48 heures dans des caisses en bois doublées de tôle et couvertes, contenant 500 litres.

Alors on distribue, dans huit capsules cylindriques à fond percé de trous comme une écumoire, les lanières gonflées d'essence; elles occupent sur le fond de chaque capsule une épaisseur d'environ 6 centimètres. On place les 8 capsules dans une colonne cylindrique (analogue à celle de l'appareil distillatoire Dubrunfaut ou Champonnois (*voy.* 2e volume, *Alcool*); la colonne ainsi chargée, puis close par un obturateur à brides, surmonte une cucurbite d'alambic contenant de l'essence de térébenthine préalablement rectifiée.

On fait bouillir l'essence : la vapeur traverse les capsules superposées, échauffe à près de 150° le caoutchouc qui se pénètre d'essence plus régulièrement, et d'une manière plus intime. La vapeur d'essence se dégage au haut de la colonne par un tube latéral qui la dirige dans un serpentin ordinaire où elle se condense, et donne de nouveau de l'essence distillée propre aux opérations ultérieures.

Au bout de deux heures on cesse de chauffer l'alambic, les capsules sont retirées de la colonne, et le caoutchouc demi-pâteux qu'elles contiennent est versé dans le corps de pompe d'une presse à vermicelle, munie de plusieurs toiles métalliques graduées des nos 20 à 60, soutenues par des plaques percées de trous.

La pression exercée sur le piston à l'aide d'une vis en fer, force la pâte de caoutchouc à traverser les 3 ou 4 toiles; il se divise mieux, et laisse dans le corps de pompe les corps étrangers solides, ainsi que quelques parties résistantes.

On broie et on malaxe la matière molle sous des cylindres semblables à ceux décrits page 157, soit seule, soit en y mêlant quelques centièmes de bleu d'outremer, d'orpiment, de blanc de

(*) On obtient plus promptement une pâte plus homogène en employant le caoutchouc aggloméré, puis laminé en feuilles très-minces.

Digitized by Google

zinc, de vermillon ou $\frac{1}{2}$ centième noir de fumée (calciné) pour obtenir des enduits bleus, jaunes, blanc opaque, rouge brun ou noir. On peut ajouter, en outre, trois ou quatre centièmes de soufre si on veut sulfurer ultérieurement à l'aide d'un simple chauffage à la température de 135 à 140°.

Si la pâte, au moment où on la malaxe, n'est pas assez molle, on y ajoute $\frac{1}{2}$ à 1 d'essence (*), ce qui forme en totalité 3 parties $\frac{1}{2}$ à 4 pour une partie de caoutchouc; la pâte est alors prête à étendre sur les tissus. Voici comment on effectue cette application :

Dans un atelier spécial bien ventilé, à l'abri des poussières, se trouve un double bâti supportant à une distance de 28 à 29 mètres l'un de l'autre deux cylindres ayant 60 centimètres de diamètre et $1^m,50$ de longueur, tournant sur leurs axes qui sont posés horizontalement et parallèles entre eux. Sur ces deux cylindres est enroulée une forte toile sans fin, ayant environ 57 à 59 mètres de développement, que l'on tend à volonté, à l'aide de vis de pression, sur les coussinets de l'axe de l'un des cylindres.

On pose sur cette toile le tissu (ayant $1^m,30$ à $1^m,33$ de large) qu'on veut enduire, et dont on coud les deux bouts ensemble, de façon qu'il offre aussi un circuit continu et qu'il suive avec la rotation des cylindres tous les mouvements imprimés à la toile.

Une barre transversale en bois ou mieux en fonte, formant une sorte de lame de couteau à tranchant arrondi, est approchée du tissu à volonté et jusqu'au contact par deux vis de pression et de rappel; elle sert à limiter l'épaisseur de la couche d'enduit; une barre transversale parallèle à la première et dont les angles sont arrondis, recouverte d'un drap de molleton, placée sous la toile sans fin, sert à maintenir l'horizontalité parfaite du tissu et à régulariser la pression de la lame supérieure.

Les choses ainsi disposées, on verse sur le tissu en avant de la lame la pâte malaxée; puis, mettant ces deux cylindres en mou-

(*) Il est très-important que l'essence de térébenthine soit parfaitement rectifiée, exempte de toute trace de résine qui s'opposerait au séchage. La benzine, qui peut remplacer l'essence, sèche mieux et obtient la préférence, notamment chez M. Guibal, qui parvient à en condenser les vapeurs à l'aide de son ingénieux appareil décrit plus loin. Les objets confectionnés avec la pâte à la *benzine* n'ont pas, comme ceux qu'on prépare à l'essence, l'inconvénient grave de s'altérer spontanément par suite de l'oxydation lente d'une partie du dissolvant non vaporisé.

Digitized by Google

vement, la toile et le tissu superposé cheminent ensemble, entraînant la pâte sous le couteau avec une vitesse de 10 mètres par minute; en 7 minutes les 69 mètres se trouvent enduits; il fallait attendre 2 heures au moins que l'essence évaporée permît l'application d'une deuxième couche; en sorte que 14 couches appliquées successivement exigeaient 28 à 30 heures. MM. Guibal et Cuminge ont réduit toute la durée de cette opération à 2 heures au moyen d'une disposition nouvelle.

Cette disposition consiste à placer sous la toile, à 1 mètre de distance de la barre transversale A (pl. III, fig. 1, 2, 3, 4 et 5) (*), un vase clos, sorte de caisse plate, en tôle BCD légèrement bombée (fig. 1, 2, 3), sur lequel la toile s'appuie dans toute sa largeur et sur une longueur de 5 mètres; ce vase reçoit par un tube E (fig. 1 et 3) la vapeur libre d'un générateur entretenant sa température à + 90°. La vapeur condensée s'écoule par les tubes *b' c'* vers le retour d'eau. La chaleur transmise à l'enduit mince de caoutchouc pâteux hâte l'évaporation de l'essence employée. Ces inventeurs ont, en outre, disposé au-dessus du tissu, dans la longueur de 3 mètres et correspondant au vase inférieur, un réfrigérant F formé de deux lames assemblées comme une toiture sous une pente de 45°; la vapeur d'essence qui s'exhale de la pâte rencontrant ces lames est refroidie par l'eau qui les arrose continuellement en dessus, et dont la distribution régulière sur la double pente de cette sorte de toit est favorisée par le tube G parallèle à sa crête et troué sur chaque côté comme un arrosoir; une toile très-claire, sorte de canevas appliqué sur chacune des pentes, dissémine sur la superficie l'eau qui s'écoule par les rigoles H; la vapeur d'essence ou de *benzine* se condense sous ce toit en un liquide; celui-ci coule le long des plans inclinés, et se réunit dans des rigoles I qui le conduisent vers un récipient commun J de chaque côté.

En 7 minutes, chaque couche est étendue et séchée sur le tissu que l'on déroule alternativement de l'un des deux rouleaux dévidoirs K, L pour l'enrouler sur l'autre, de sorte que les 14 couches se trouvent appliquées en 2 heures.

Dès que la dernière couche est suffisamment sèche, on enroule le tissu enduit sur un dévidoir portatif. Si le caoutchouc contient du soufre (3 ou 4 pour 100) interposé par malaxation, il suffira pour sulfurer l'enduit d'exposer pendant une heure ce tissu à la

(*) Les figures 4 et 5 montrent le détail de la barre ou couteau.

Digitized by Google

température de 132 à 135°, dans un cylindre à double enveloppe chauffé par la vapeur à 144° sous la pression de 4 atmosphères (*). M. Guibal adopte la composition suivante pour préparer un enduit économique et durable exempt de mauvaise odeur :

Caoutchouc épuré.....	33	Noir de fumée.....	2
Litharge broyée.....	50	Soufre.....	5
Carbonate de chaux.....	10		100
		Benzine.....	100

Les mêmes dispositions peuvent servir à enduire un tissu sur ses deux faces, il suffit de le retourner sur la toile sans fin; dans ce cas, on n'applique ordinairement que 5 ou 6 couches sur chaque face.

On pourrait de même interposer 4 ou 5 couches entre deux tissus; l'opération consisterait à enduire d'un côté, de 2 à 3 couches, chacun des tissus, puis on appliquerait l'une sur l'autre les deux faces enduites, et l'on ferait passer le double tissu entre deux rouleaux qui les comprimeraient et les feraient adhérer fortement.

On se sert encore du même appareil pour confectionner des lames minces d'une grande étendue en caoutchouc pur ou mélangé de matières pulvérulentes (soufre et substances colorantes : blanc de zinc, outremer, ocres, noir de fumée, etc.), mais sans adhérence à un tissu.

Il faut, dans ce cas, étendre préalablement sur la toile sans fin (longue de 57 à 59 mètres, tendue entre les rouleaux écartés de 14 mètres, et qui remplacent les deux rouleaux dévidoirs K, L) 1° un encollage de colle de pâte; 2° 2 ou 3 couches d'un mélange à parties égales de mélasse (de sucre de canne) et de gélatine; cet enduit, assez sec pour n'être pas adhésif aux corps que l'on pose dessus, conserve très-longtemps sa souplesse, en raison de la propriété hygroscopique de la mélasse. On étend successivement sur cet enduit consistant jusqu'à 40 couches de la

(*) On ne vulcanise guère ainsi que les tissus de toile, car les tissus de soie et de laine pourraient être crispés à cette température élevée. Pour les premiers, on les suspend en pièces ou objets façonnés ou enduits sans coutures dans une étuve cylindrique ayant 3m de diamètre, haute de 5 mètres, chauffée pendant 12h dont 1h ½ à la température de 131 à 135° par la vapeur circulant sous la pression de 4 atmosphères dans des tubes à retour d'eau situés au bas de l'étuve. Ces tissus, destinés à former des manteaux, blouses de chasse, sont enduits avec une pâte composée de caoutchouc 30, litharge porphyrisée 50, craie 10, noir de fumée 2, soufre 4 à 5.

Digitized by Google

pâte de caoutchouc pour obtenir une épaisseur de 1 millimètre; chaque couche, étenduc en 10 minutes, exige 1 heure pour sécher, en sorte qu'il faut 40 heures pour étendre et sécher les 40 couches.

On détache aisément la lame de caoutchouc sans adhérence sur l'enduit gélatineux; on la saupoudre de talc très-fin (tamisé) et on l'enroule sur un dévidoir.

Il est facile de façonner et de souder cette lame en objets de toutes formes qu'on *vulcanise* ensuite par simple échauffement à 135°, si l'on a interposé le soufre dans la pâte. L'excès de soufre peut être enlevé après la sulfuration de cette lame ou des objets façonnés, en les tenant immergés pendant 1 heure dans une solution bouillante de soude ou de potasse caustique; on rend la superficie plus douce en passant ensuite la lame de caoutchouc dans un bain d'hypochlorite de potasse (eau de Javelle) chauffé à 60° centésimaux.

La méthode de dissolution et gonflement du caoutchouc par un mélange de sulfure de carbone et de caoutchouc à froid en vase clos, puis de malaxation dans une presse qui force la pâte à se tamiser, est employée pour préparer un enduit interposé entre deux tissus dévidés de 2 cylindres et qui se réunissent entre les cylindres d'un laminoir.

La pâte suffisamment fluide réunit les deux tissus et les rend imperméables. Le sulfure de carbone se volatilise plus complétement et plus vite que ne le ferait l'essence de térébenthine et laisse moins d'odeur aux vêtements; afin de modérer l'évaporation et d'accroître l'adhérence, on peut remplacer une partie du sulfure de carbone par de la benzine.

On doit prendre des précautions pour envelopper et ventiler le laminoir et les cylindres, afin d'éviter que les ouvriers ne soient exposés à l'action asphyxiante de la vapeur du sulfure de carbone.

13. Applications des feuilles de caoutchouc débitées au couteau mécanique horizontal oscillant.

Une foule d'objets peuvent être confectionnés avec ces feuilles avant leur sulfuration, soit qu'elles contiennent interposés 5 à 6 centièmes de fleur de soufre, dont l'action se manifestera plus tard en élevant la température à 135°, soit que la sulfuration doive avoir lieu à froid ultérieurement, par le chlorure de soufre, dissous dans le sulfure de carbone.

Digitized by Google

En tous cas, avant de les vulcaniser, on découpe et l'on soude sous toutes les formes voulues ces feuilles assouplies par une température douce de 25 à 30° (*), et s'il s'agit de figurines ou ballons épais de 5 à 8 millim., on complète la régularité par un moulage à chaud, qui de 100 à 120° assure l'exactitude des formes, et de 133 à 135° fixe la configuration acquise dans le moule par la combinaison du soufre (sulfuration ou *vulcanisation*).

Nous donnerons une idée suffisante des procédés applicables à une foule d'objets de ce genre en décrivant les opérations pour confectionner les balles creuses, les ballons plus ou moins épais et gonflés par l'air comprimé, enfin les ballons minces et légers remplis de gaz hydrogène.

Balles creuses. — Ces petites balles, de 8 à 12 centimètres de diamètre, se préparent avec des lames en caoutchouc mêlé de soufre, de 5 à 6 millimètres d'épaisseur, préparées soit à l'aide d'un laminage entre des cylindres, soit au moyen du découpage avec le couteau oscillant; en tous cas, on découpe sur modèles, dans ces lames, quatre segments de sphère; on réunit ceux-ci sur leurs bords en les soudant par pression entre les doigts ou en effectuant la soudure par l'intermédiaire d'une pâte de caoutchouc, soufre, sulfure de carbone et benzine; on a le soin de laisser le plus possible d'air confiné dans ces petites enveloppes, puis on les place entre les deux demi-sphères creuses ou coquilles d'un moule à rainure un peu moins grand que la sphère correspondante aux dimensions des segments soudés entre eux; les deux coquilles sont maintenues par une vis de pression dans un étrier. Tous les moules étant ainsi remplis et serrés dans leurs étriers sont placés dans le cylindre à vulcaniser par la vapeur; là, sous l'influence de la température, chaque balle creuse se trouve gonflée par l'air intérieur qui se dilate, presse la substance amollie contre les parois unies ou sillonnées de cannelures creuses, et bientôt après la température dépassant 130°, la sulfuration s'effectue, et la balle garde la forme acquise dans le moule; la pression intérieure de l'air confiné est suffisante pour maintenir cette balle creuse sphérique; on peut faire usage de ces balles faiblement tendues dans les appartements, où l'on aurait des accidents à craindre si elles étaient plus gonflées et plus dures.

(*) Si elles avaient accidentellement acquis de la roideur par une basse température, on leur rendrait leur souplesse en les chauffant à 45° dans une étuve.

Digitized by Google

Ballons à parois épaisses. — Les petits ballons analogues aux balles ci-dessus décrites sont confectionnés comme les balles creuses; ils en diffèrent toutefois par suite de la nécessité d'une insufflation afin de leur donner plus de consistance et d'élasticité au moyen de la compression de l'air; dans ce but naguère on ménageait à l'intérieur l'addition d'une petite rondelle en caoutchouc, qui doublait l'épaisseur en cet endroit; puis après le moulage à chaud et la vulcanisation, on perçait la paroi épaissie, et on y introduisait un ajutage de chalumeau à pompe de compression : lorsque le gonflement était effectué, on retirait le chalumeau et l'on y substituait un petit fosset conique en fer. Ce mode de fermeture était défectueux, les chocs ou le rebondissement du ballon ne tardaient guère à faire sauter le fosset, et le ballon restait dégonflé.

On évite aujourd'hui cet accident par une disposition très-simple, longtemps cherchée : au lieu de souder à l'intérieur un petit disque en caoutchouc mêlé de soufre, on fait adhérer un petit disque plus épais, mais en caoutchouc exempt de soufre, à la paroi interne, avant de terminer les soudures qui complètent la fermeture de la sphère.

Plaçant alors celle-ci dans un moule, en deux demi-sphères, tourné, bien poli à l'intérieur, cannelé ou uni, on dispose dans le grand cylindre à sulfuration les sphères dans leurs moules; elles y reçoivent comme les précédentes la forme moulée contre les parois de la sphère métallique et sont vulcanisées sous l'influence de la température que la vapeur élève à 135°.

Dans cet état, au sortir du cylindre, les sphères ou ballons bien moulés sont trop faiblement distendus pour que la pression intérieure surmonte la pression extérieure. Mais on parvient sans peine à effectuer et maintenir leur gonflement.

En effet, il suffit d'introduire la pointe d'un chalumeau en communication avec une machine soufflante pour produire le gonflement voulu : dès lors il ne reste plus qu'à retirer la pointe du chalumeau sans laisser échapper l'air comprimé; on obtient ce résultat en comprimant entre les doigts le tampon ou disque épais de caoutchouc resté dans l'intérieur à l'état normal, puisqu'il ne contient pas de soufre : sa propriété adhésive étant conservée, la pression des doigts suffit pour faire adhérer les parois du trou de chalumeau et fermer hermétiquement cette petite ouverture.

Digitized by Google

14. Ballons légers à gaz hydrogène.

Une industrie créée par M. Gillard, exploitée maintenant avec succès par MM. Casassa et plusieurs autres fabricants, a pris une grande extension; elle a pour but d'obtenir des ballons en caoutchouc, assez légers pour s'enlever spontanément, lorsqu'ils sont remplis de gaz hydrogène, sous une légère pression, et qu'alors leur volume est de 4 à 8 déc. cubes; pour obtenir cet effet, il faut que le poids de l'enveloppe, plus celui du gaz qui la remplit et la gonfle, soit en somme moindre qu'un égal volume d'air; qu'ainsi le volume d'air déplacé étant par exemple de 5 lit. pesant (à 0° et sous la pression de 76^{c}) 6^{gr},466, tandis que l'hydrogène, sous le même volume, pèse seulement 0^{gr},448, l'enveloppe pèse moins que la différence ou moins que 6,018 : si elle pèse seulement 4 grammes, la force ascensionnelle sera équivalente au poids de 2^{gr},018, sauf l'augmentation de densité que subit l'hydrogène par la pression d'environ 0,1 d'atmosphère pour gonfler le ballon (ou de 0^{gr},0448). Voici comment on parvient à réunir ces conditions : on découpe dans une feuille en caoutchouc de très-bonne qualité du Para (aggloméré et découpé au couteau oscillant tel qu'on le prépare dans la grande usine de M. Macintosh à Manchester), de 1 millimètre d'épaisseur, 4 segments d'une sphère ayant un diamètre égal seulement aux 4 dixièmes : soit 10 c. pour obtenir un ballon gonflé de 25 à 28 c. de diamètre.

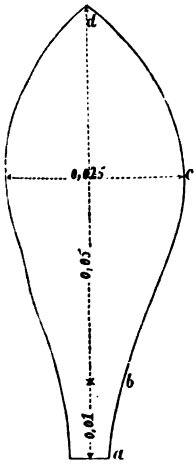


Fig. 47.

Chaque segment doit être terminé vers l'un de ses bouts par un prolongement en une bande de 5 millim. de large et 15 de long, en sorte que les quatre segments soudés par contact et pression sur leurs bords forment une petite sphère creuse terminée par un tube de 12 millimètres de long et 7 millimètres de diamètre. La figure 47 ci-contre représente les dimensions exactes que j'ai prises sur un modèle en carton qui sert à tracer la configuration de chacun de ces segments.

Les feuilles sont préalablement chauffées à 45 ou 50°; on doit opérer dans un atelier dont la température varie de 25 à 28°; le découpage se fait avec des ciseaux coupant

Digitized by Google

bien et très-net : on rapproche les bords de 2 segments en les frappant, à mesure du contact, avec un marteau sur une petite enclume dite bigorne; deux autres segments soudés de même sur deux de leurs bords donnent deux petites calottes dont on réunit de même les bords libres, et l'on a une sorte de petit ballon à goulot, un peu déprimé.

On sulfure ou vulcanise alors par immersion durant deux secondes, dans un mélange de sulfure de carbone 100, avec chlorure de soufre 4 à 5 sous un hangar ou dans une chambre aérée; on laisse volatiliser le sulfure de carbone, puis on teint ces ballons vulcanisés en les tenant quelques instants immergés (*) dans une solution d'orcanète par le sulfure de carbone (**). Cette teinture étant sèche, on procède au gonflement avec un soufflet afin qu'ils deviennent plus faciles à gonfler ensuite par le gaz sous la pression d'environ 1 mètre de hauteur d'eau.

Cette industrie, qui livre annuellement par millions ces ballons légers, les répand dans toutes les classes de la population.

Confection des rondelles et tubes très-épais en caoutchouc alcalin. — MM. Gérard et Aubert préparent ces objets en mélangeant avec 100 de caoutchouc (préalablement lavé, réduit en lames minces par les cylindres déchiqueteurs et séché) 5 à 6 de soufre et 5 de chaux éteinte en poudre; le tout est incorporé soit en les agglomérant dans le *diable*, soit en passant à plusieurs reprises les lanières saupoudrées entre les cylindres déchiqueteurs chauffés à 45° par une injection de vapeur.

La matière, devenue bien homogène, est laminée entre deux cylindres de 50 centimètres de diamètre, tournant en sens contraire, lentement (1 tour par minute), et la nappe, épaisse de 5 à 10 millimètres, qui en résulte, est enroulée autour d'un cylindre creux en tôle.

On multiplie à volonté les tours de cette lame adhésive, et l'on forme ainsi des tubes épais de 3, 4, 5 centimètres et plus.

Ces tubes peuvent servir directement à rattacher par un joint flexible les tenders aux locomotives; on peut aussi s'en servir

---

(*) L'immersion ne doit pas être prolongée, car le caoutchouc gonflé outre mesure se déformerait; si l'on voulait augmenter l'intensité de la couleur, on pourrait plonger une seconde fois dans la même couleur.

(**) 1 kil. d'orcanète dans 5 kil. de ce sulfure pendant 3 heures. La racine d'orcanète (*Anchusa tinctoria*) contient environ 5,5 p. 100 d'anchusine, matière colorante rouge insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone et l'acide acétique; fusible à + 60°; donnant des vapeurs violettes.

Digitized by Google

pour confectionner des rondelles que l'on découpe à l'épaisseur voulue, avec un couteau mécanique à lame circulaire arrosée d'un mince filet d'eau pendant qu'elle coupe le caoutchouc en tournant très-vite. On emploie ces rondelles pour confectionner les manchons destinés à amortir les chocs des wagons entre eux et avec les locomotives.

En tout cas on sulfure ces objets, tubes, manchons et rondelles, en les tenant immergés pendant 1 ou 2 heures dans l'eau ou la vapeur chauffée à + 135° centésimaux; ils n'ont d'ailleurs la forte résistance et la durée convenables pour le service des chemins de fer, qu'à la condition d'être confectionnés avec du caoutchouc naturellement de bonne qualité, comme celui du Para. L'emploi, pour ces objets, des produits de l'Inde et de l'Afrique, a donné lieu plus d'une fois à de graves mécomptes. Si l'on ne voulait pas les sulfurer immédiatement, il faudrait élever la température seulement à 110° pour faire adhérer fortement toutes les superficies en contact.

On obtient ces objets plus ou moins lourds à volonté en ajoutant au mélange, lorsqu'on l'agglomère en pâte, des substances minérales pulvérulentes plus ou moins lourdes elles-mêmes (sulfate de baryte ou de plomb, ocres rouges ou jaunes, oxyde ou blanc de zinc). On parvient à leur donner plus de ténacité, de résistance et moins d'extensibilité en malaxant à chaud (50 à 60°) avec le caoutchouc, 0,10 à 0,15 de rognures de linge déchiquetées à l'aide d'une effilocheuse (*voy.* 2e volume, la *Fabrication du papier*).

En interposant une toile plus ou moins forte entre deux lames de caoutchouc préparé de l'une des façons ci-dessus indiquées, et passant les trois épaisseurs entre les lamineurs cylindriques, on obtient des tissus épais, souples, imperméables, mais non extensibles, dont on fabrique des tubes formés de plusieurs épaisseurs enroulées sur un mandrin et capables de résister à des pressions considérables : de 10 à 12 atmosphères, par exemple. On confectionne des tubes plats de grande longueur en évitant l'emploi d'un mandrin : il suffit de saupoudrer de talc les surfaces qui doivent former l'intérieur du tube pour empêcher l'adhérence, puis de souder le bord du tissu et d'enrouler en les soudant deux ou trois doubles, suivant la résistance à donner; la vulcanisation s'opère en portant la température à 135° dans un cylindre à double enveloppe, par la vapeur engendrée sous 4 atmosphères de pression. M. Guibal prépare à l'aide de

Digitized by Google

moyens analogues d'épaisses rondelles, en employant du caoutchouc malaxé avec 0,50 de talc; il obtient ainsi des surfaces glissantes, intercalées entre les étoupes grasses des Stuffing-boxes.

Le même manufacturier obtient des rondelles et plaques économiques, souples et résistantes, en malaxant entre des cylindres chauds un mélange de caoutchouc épuré, 100; soufre en poudre, 5; sulfate de chaux pulvérisé, 25; chiffons effilés, étoupes de coton, 20. On lamine en feuilles plus ou moins épaisses que l'on découpe en cercles, rondelles, plaques, etc., que l'on vulcanise à la température de 135° pendant 3 heures à 3 heures et demie, suivant l'épaisseur de ces objets.

M. Guibal fabrique des paillassons de portes extérieures, moulés sous forme de grillage, avec le mélange ci-dessous :

Caoutchouc normal	40	Litharge broyée	35
Déchets (de caoutchouc vulcanisé)	10	Craie	8
Déchets semblables de tissus imprégnés	5	Soufre	2
	55		100

15. Innovations récentes de MM. Gérard et Aubert.

M. Gérard est dernièrement parvenu à confectionner d'une seule pièce des tapis en pâte de caoutchouc ayant 2 à 3 mètres de long et 1^{m},33 de large. Il dispose une feuille épaisse de caoutchouc (obtenue au laminoir) entre deux coffres en fonte de 50 centimètres de hauteur (maintenus par des cloisons ou entretoises solides et clos par un épais couvercle de fonte boulonné); la caisse inférieure reçoit des moules rectangulaires en fonte offrant des cavités et saillies ciselées et sculptées, de façon à produire, à l'aide d'une énergique pression transmise par deux vis en fer, des empreintes profondes : on obtient ainsi entre les faces de cette sorte de grand *gaufrier* des dessins réguliers, bordés d'un encadrement en bas-reliefs ou médaillons vraiment artistiques. Au moment où la pression produit son effet, on injecte dans chacun des deux coffres la vapeur d'eau à 4 atmosphères, de manière à élever la température jusqu'à 140° dans toute la masse pendant 1 heure et demie; on démonte après le refroidissement en desserrant les deux vis de pression (*).

(*) On peut obtenir des tapis 2, 3 et même 25 fois plus longs en pratiquant à la suite les unes des autres 2, 3 ou 25 impressions semblables sur une même lame de caoutchouc. Il faut avoir le soin de raccorder exactement les moules en laissant à l'air la rangée contiguë pour éviter de la vulcaniser une seconde fois, ce qui durcirait trop ces endroits du tapis. La pâte peut être formée avec

Digitized by Google

Fabrication des courroies pour transmission de mouvement.— Voici comment on fabrique les fortes courroies des machines, chez MM. Aubert et Gérard : le caoutchouc brut successivement trempé dans l'eau chaude, *déchiqueté*, lavé, séché, aggloméré, puis bien malaxé avec 5 centièmes de son poids de soufre (tamisé fin) entre des cylindres chauffés intérieurement à 50 ou 60° par la vapeur d'eau, donne une pâte bien homogène que l'on étend en la faisant pénétrer dans tous les interstices d'une forte toile, à l'aide d'une machine appelée *Spreuder* (fig. 48). Cette machine est composée de 3 cylindres creux en fonte A, B, C, chauffés intérieurement par la vapeur introduite dans l'axe de l'arbre creux tournant dans un Stuffing-box. Ces cylindres d'égal diamètre (36c) portent chacun une roue d'engrenage : le cylindre intermédiaire B qui reçoit le mouvement, le transmet par sa roue dentée D (qui a 24c de diamètre) à chacune des deux autres roues E, E′, celles-ci ayant un diamètre double (48c). Il résulte de cette disposition que le cylindre B tournant deux fois plus vite que chacun des deux autres, la forte toile (d'un mètre de large et 10 à 50 mètres de longueur) qui passe entre ces cylindres reçoit la pâte de caoutchouc avec un frottement tellement énergique que l'enduit la pénètre, et qu'en superposant les toiles ainsi préparées au nombre de 3 à 10, entre les cylindres chauds d'un laminoir, elles adhèrent intimement entre elles; on les découpe au couteau mécanique suivant la largeur des roues qu'elles doivent faire tourner. Pour leur donner une plus grande force et rendre leurs bords unis, on peut les envelopper d'une toile enduite semblable et poser sur le joint une bande moins large qui rend toute l'enveloppe solidaire avec les tissus sous-jacents.

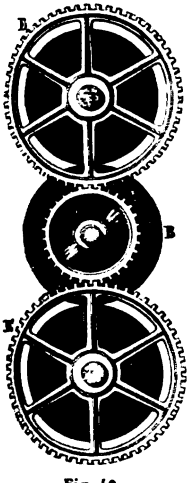


Fig. 48.

C'est alors que l'on effectue la vulcanisation, en plaçant les

50 de caoutchouc, 15 de linge effiloché, 25 d'oxyde de zinc, 4 de soufre, 5 de chaux et 6 de craie. Les 5 centièmes de chaux interposés suffisent pour absorber l'acide sulfhydrique continuellement produit durant la sulfuration et éviter que ce gaz occasionne des *soufflures*. On facilite le démoulage en frottant avant la pression toutes les surfaces du moule avec un linge gras ou mieux imprégné d'eau de savon.

Digitized by Google

courroies dans des moules en fer formant une rainure rectangulaire (préalablement savonnée), qui reçoit ensuite une plaque de fer également bien polie, entrant dans le moule qu'elle dépasse de 10 ou 12 millimètres; on pose tous les moules ainsi remplis sur le coffre inférieur de la presse à vulcaniser (indiquée ci-dessus); lorsque toute la surface de ce coffre est garnie de moules on abaisse (à l'aide d'une vis sans fin qui fait tourner les deux roues d'engrenage commandant les deux vis de cette presse) le coffre supérieur, et pendant que la pression s'exerce on élève la température jusqu'à 140° dans les moules en injectant sous une pression de 4 à 5 atmosphères la vapeur dans les deux coffres. Dans ces conditions il suffit d'une heure pour vulcaniser les courroies (*). Alors on relève le coffre supérieur en faisant tourner en sens contraire les vis de pression, on retire les courroies des moules et on replace une deuxième longueur dans les mêmes moules, et l'on vulcanise de même cette deuxième longueur jusqu'à ce que l'on ait vulcanisé les courroies dans toute leur étendue. Afin de donner une idée de l'économie qu'offre l'usage de ces courroies, nous ajouterons qu'une d'elles ayant une largeur de 30^{c}, une épaisseur de 2^{c} et une longueur de 30 mètres, revient (y compris la cloüure plate de rivets en cuivre réunissant les deux bouts sur une longueur égale à 3 ou 4 largeurs) à 400 ou 500 fr., tandis qu'elle coûterait 1400 fr. environ, si on la faisait établir en cuir ordinaire.

Nous indiquerons en terminant les principales applications du caoutchouc normal et sulfuré. Ces applications graduellement étendues se multiplient chaque jour; aussi le prix de la matière première est-il doublé depuis quelques années.

16. Applications du caoutchouc ordinaire.

Feuilles sciées (en caoutchouc première qualité aggloméré) pour ustensiles de chirurgie et ballons très-minces.

Feuilles sciées ou étirées à confectionner..... { fils. tubes. lanières. rondelles, vases, chaussures, etc.

(*) Le contact du fer distribuant avec rapidité la chaleur diminue de moitié comparativement avec la vulcanisation par la vapeur confinée (1^{h} à 1^{h} $\frac{1}{2}$ au lieu de 2^{h} à 2^{h} $\frac{1}{2}$) le temps nécessaire à la vulcanisation. Pour éviter que celle-ci soit trop avancée aux extrémités des moules, on les évase légèrement, en sorte que dans les changements de place de la courroie, celle-ci ne se trouve pas deux fois vulcanisée près de la ligne de démarcation.

Digitized by Google

Feuilles très-minces étirées à chaud employées à la préparation..... { des tissus imperméables. des pâtes. des solutions.

Pâtes s'appliquant aux..... { collages des { bois { d'ébénisterie. d'instruments. laines à former des tapis décorés. fleurs artificielles. reliures des { registres. livres.

Caoutchouc aggloméré (à la râpe) pour confectionner des balles pleines, nues ou couvertes de laine tontisse teinte.

Morceaux découpés en prismes rectangulaires usités pour effacer le crayon.

Caoutchouc fondu à 200° uni à la chaux (ou chaux et minium) employé pour préparer des mastics souples destinés à clore différents vases.

Caoutchouc liquéfié (isomérique) par la chaleur pour luts et emplâtres adhésifs, imperméables.

Huile de colza contenant 0,02 de caoutchouc dissous à + 120° centésimaux employé dans les machines pour adoucir les frottements.

Caoutchouc, dit *gomme d'Assam*, avec addition de benzine pour impressions à chaud, des poudres d'étain, de bronze, etc.

Glu marine (*voy.* à la fin du 2e volume les applications des goudrons).

17. Usages du caoutchouc vulcanisé ou sulfuré (*).

Manchons étroits pour interposer sous les cloches à faire le vide.

Courroies pour ligatures des rouleaux de papiers, paquets, etc.

Bandes des appareils chirurgicaux à pression graduée.

Lanières élastiques pour éteindre les vibrations.

Expériences de transformation, de force en chaleur et réciproquement (**).

Cordes sans fin pour les tours.

Pelotes, supports et pessaires plus ou moins gonflés à part ou sur place, cylindriques, ovoïdes, arrondis ou déprimés.

Fonds flexibles de bassins plats à circulation d'eau tiède pour incubation et essais des œufs avant et après la 18e heure.

Plans et cartes marines imprimées.

Coussins élastiques à demi gonflés des { fauteuils. chaises. lits, divans. voitures, etc.

Coussins et lits hydrostatiques pour les malades.

Boule-enveloppe d'un biscaïen pour claquet sphérique.

Lacets filés, fils, tricots, tissus, bretelles, bracelets de gants, bottines, ceintures, tissus à compression des varices, jarretières, etc.

Balles pleines, balles et ballons creux élastiques.

Guides a double effet, par lanières courtes élastiques interposées dans les guides ordinaires en cuir pour conduire les chevaux des voitures.

Ressorts cylindriques pour filatures, dynamomètres.

Ressorts..... { et marteaux de pianos. de serrures, loquets, sonnettes. de portes battantes, etc. tampons pour prévenir les chocs des wagons, locomotives, etc., en blocs sous les coussinets.

Coussins des sucettes pour raffineries.

Encriers a pompe.

(*) Et parfois désulfuré, c'est-à-dire dont l'excès de soufre a été enlevé par les solutions alcalines de soude ou de potasse afin d'éviter l'odeur forte et l'action du soufre qui noircit les objets dorés, argentés, etc.

(**) Par une extension rapide qui diminue le volume total et une contraction brusque qui augmente le volume.

Digitized by Google

Accumulateurs de force pour lever les poids.
Genouillères unissant les locomotives au tender.
Coussins des bandes et tables de billards.
Tampons moulés coniques à écrasement limité dans frettes en fonte.
Rondelles et rouleaux en cercles . . { pour interposer entre les brides des tuyaux et les vases divers. / pour fermetures hermétiques des obturateurs, robinets, soupapes.
Rondelles en caoutchouc et talc pour *Stuffing-boxes*.
Rondelles très-épaisses ou assemblées, au nombre de 10, 30 ou 50, pour amortir les chocs des wagons (caoutchouc du Para).
Soupapes épaisses de 3 à 6 c., de machines des *steam-boats* (de 30 c. jusqu'à 1 mètre de diamètre).
Garnitures des pistons (*stuffing-boxes*) et rondelles entre brides avec fibres textiles, 0,25 à 0,30 plus 0,15 à 0,20 de chaux ou carbonate de plomb, malaxés avec caoutchouc avant sulfuration.
Soupapes coniques des baignoires, citernes, bassins.
Soupapes et pistons à anches ou lèvres (de M. Perreaux).
Cuir artificiel pour cardes et pour semelles des chaussures à vis.

Rouleaux . . . . . { d'encrage pour impressions typographiques et lithographiques. / porte-couleur, id. de pression } pour les impressions de toiles peintes. / contre-presseurs destinés aux impressions en relief. / d'impression de filigranes sur les feuilles humides du papier continu.

Rouleaux circulaires pour joints flexibles de jonction des tubes métalliques sans brides.
Id. avec 33 0/0 filasse, 3 soufre et 30 chaux pour joints des trous d'hommes, à l'aide de grands obturateurs.

Tubes et robinets volants pour { eaux naturelles (en caoutchouc désulfuré). / lassives alcalines. / acide chlorhydrique et acides végétaux. / acides sulfurique et azotique non concentrés (*). / chlore et hypochlorites liquides. / cloches à plonger. / vapeur d'eau pour transmettre la chaleur et la force mécanique. / gaz appliqué au chauffage et à l'éclairage dans les laboratoires. / jets d'eau flottants et mobiles. / appareils divers de physique et de chimie.

Gants pour les ouvriers qui manipulent des liquides corrosifs.
Tubes à hélice métallique interposés pour résister à l'écrasement.
Tubes plats ou cylindriques très-longs sans joints.
Calottes a tubes pour amorcer les siphons introduits dans les bombonnes (*voy.* Acide chlorhydrique et la planche II, fig. 6 et 7).
Balles creuses pour pipettes, tâte-vin, amorces-siphon, injections.
Clysoirs.
Sacs pour fermeture momentanée des conduits de gaz et d'eau.
Doubles chaussures contre l'humidité, souliers des ouvriers malteurs, à semelles vulcanisées d'un côté (**), semelles moulées et vulcanisées.
Feuilles sans empreinte de tissu (1m,33 sur 30 ou 40 mètres), pour . . { manteaux, tabliers, enveloppes diverses, biberons, sacs, bâches, équipements de chasse et de marine, bateaux flotteurs et ceintures de sauvetage.
Paillassons des portes externes, tapis moulés ou gaufrés à carreaux et bas-reliefs.
Figurines moulées.
Soufflet de chalumeau.
Planchettes cannelées et brosses à dents flexibles de caoutchouc pour savonnage.
Étrilles a dents de caoutchouc pour pansement des chevaux atteints d'écorchures.
Fabrication du caoutchouc dur (***) et des meules artificielles (*voy.* plus loin.)

(*) Ces deux acides concentrés attaquent vivement le caoutchouc soit normal soit sulfuré.

(**) Le côté externe n'étant pas sulfuré, on peut y appliquer, avec la pâte de térébenthine ou benzine, une semelle de cuir.

(***) On pourrait, sans doute, utiliser les rognures de caoutchouc vulcanisé

Digitized by Google

Dialyse des gaz. — M. Th. Graham vient de réaliser une remarquable application du caoutchouc en minces lamelles, pour séparer les gaz en les *liquéfiant* au passage : si par exemple on fait le vide dans un petit ballon (Gillard) rempli de sciure de bois (qui soutient la mince enveloppe), la pellicule de caoutchouc laisse passer un mélange gazeux contenant 0,416 d'oxygène, qui peut rallumer le bois incandescent, tandis que l'air renferme seulement 0,21 d'oxygène ; la cloison de caoutchouc retient donc la moitié de l'azote, et laisse passer l'autre moitié avec la totalité de l'oxygène (*).

18. Fabrication du caoutchouc dur.

Caoutchouc dur. — M. Goodyear a fondé, vers 1848, en Amérique, et introduit chez nous en 1850, une industrie dans laquelle on met à profit les propriétés du caoutchouc durci par sa combinaison avec le soufre, en proportions beaucoup plus fortes que celles qui constituent le composé connu sous le nom de *caoutchouc vulcanisé*.

Voici comment on prépare le caoutchouc dur :

Les matières premières sont prises parmi les produits de qualité inférieure à bon marché, importés de Java et de l'Inde, en blocs, renfermant des corps étrangers et nécessitant une épuration spéciale.

Les masses plus ou moins volumineuses de ce caoutchouc brut sont mises dans des bâches contenant de l'eau entretenue à la température de 45 à 50° pendant 36 à 48 heures.

Lorsqu'elles sont assez amollies, on les débite à l'aide d'un grand couteau à lame mince bien affilée en morceaux de 1 kilogr. environ, épais seulement de 6 à 12 centimètres. Ces morceaux sont écrasés et *déchiquetés* entre deux cylindres légèrement arrosés, tournant en sens contraire avec une vitesse, l'un de un

---

dans la fabrication du caoutchouc durci. Cette indication que j'avais donnée dans les précédentes éditions, a été réalisée depuis. On l'a étendue à la fabrication économique des meules artificielles.

(*) Il me semble que dans ces étonnants phénomènes la porosité du caoutchouc doit remplir un rôle important, de même que la porosité des membranes dans l'endosmose, découverte par Dutrochet (1828), et qui forme la base des procédés dialytiques sur lesquels nous reviendrons à propos du traitement des mélasses de betteraves (*voy.* les propriétés du caoutchouc, p. 188 à 193, t. Ier, et l'article Sucre, t. IIe ; *voy.* aussi les Comptes rendus de l'Académie des sciences, 1866, t. LVIII, p. 471 et 533).

Digitized by Google

tour, l'autre de deux tiers de tour par minute. Les lames rugueuses et criblées de trous, obtenues ainsi, sont ensuite déchirées en menus lambeaux, au moyen d'une pile à défiler des *papeteries* (*voy.* la description de cette machine, 2e volume, *Fabrication du papier*); lorsque le renouvellement continu de l'eau dans cette pile a pu éliminer les matières étrangères, terreuses et autres, on enlève le caoutchouc en une sorte de pulpe qui surnage, on le fait sécher en l'étendant sur des toiles fixées dans des châssis ; il faut éviter d'élever la température du courant d'air à un degré qui rendrait le caoutchouc adhésif et qui pourrait faire emprisonner une partie de l'eau.

La substance desséchée est alors malaxée pendant une heure environ, en la faisant passer plusieurs fois entre deux cylindres chauffés à 50 ou 60° par une injection interne de vapeur d'eau.

La consistance pâteuse de la masse permet d'y incorporer aisément pour 100 kilogr. de caoutchouc, 50 de soufre en canons réduit en poudre, et passé au travers d'un tamis en laiton du n° 90 à 100 ou 110 (c'est-à-dire offrant, vu sous une loupe, 90 à 110 fils de trame et chaîne sur chaque côté d'un carré de 27 millimètres).

Le soufre étant intimement mêlé et uniformément réparti dans la masse, on rapproche les cylindres à l'aide de vis de rappel agissant sur les coussinets, de façon à réduire la pâte en lame de l'épaisseur voulue, de 2 à 7 millimètres d'épaisseur, mais plus ordinairement de 3 à 4 millimètres pour la fabrication des peignes et des objets les plus usuels; on découpe la plaque à mesure qu'elle est laminée, en tablettes de 40 centimètres de largeur et 60 centimètres de longueur.

Ces tablettes molles, recueillies sur châssis tendus de canevas mouillé, sont plongées dans l'eau tiède, à 28° environ, afin d'enlever l'excès de chaleur, de les rendre plus fermes, enfin d'effectuer le retrait qui autrement se produirait au moment de la vulcanisation et les détacherait des feuilles de fer-blanc ou de verre. On les essuie et on les pose sur des plaques de fer-blanc ou de verre (glaces défectueuses), préalablement enduites d'une couche mince de graisse de porc (*saindoux* ou *flambard*), puis on assure le contact en passant un rouleau en fer bien poli et saupoudré de talc afin d'éviter l'adhérence.

Après un repos de 24 heures dans une position horizontale qui accroît la consistance des tablettes, on pose les plaques ainsi

Digitized by Google

chargées sur des châssis en fer montés dans un bâti qui les maintient dans une position inclinée à 45° environ, afin, d'une part, que les tablettes ne puissent couler en s'amollissant pendant la sulfuration et, d'un autre côté, que les gouttelettes d'eau condensée s'écoulent sans séjourner sur la pâte.

Les bâtis, montés avec des roulettes, sont introduits sur des rails dans un cylindre solide en tôle, de 1 mètre de diamètre et 6 mètres de longueur.

On ferme par un obturateur en fonte, portant une saillie circulaire qui s'engage dans une gorge pratiquée autour du bord du cylindre et à demi remplie d'un rouleau de caoutchouc souple alcalin mélangé avec 0,25 de filasse. L'obturateur étant bien assujetti et serré par des agrafes à charnières et boulons, on injecte de la vapeur par un tube troué adapté au bas et dans toute la longueur du cylindre.

La vapeur fournie par un générateur sous la pression de 5 atmosphères, est distribuée peu à peu de façon à élever très-graduellement, en 2 ou 3 heures, la température dans l'intérieur du cylindre à 135° centésimaux.

On maintient alors cette température pendant 7 heures.

Si l'on avait employé des tablettes en caoutchouc épaisses de 10 à 12 millimètres, il aurait fallu élever plus lentement (en 4 heures) la température à 135° et soutenir celle-ci pendant 8 heures.

On arrête alors l'injection de vapeur, on laisse un peu refroidir, puis rentrer l'air dans le cylindre. On peut alors démonter l'obturateur, faire sortir les chariots, et enlever les lames après le refroidissement complet : les tablettes étant devenues très-résistantes par la combinaison du soufre avec le caoutchouc. Si l'on augmentait la proportion de soufre(*), ou bien si l'on élevait trop la température, le produit deviendrait plus dur, mais il serait trop fragile.

Pendant la sulfuration dans le cylindre, la vapeur en se condensant fait retomber des gouttes d'eau sur les tablettes encore très-molles, l'eau entraînant de la rouille (oxyde de fer) formée aux dépens du cylindre, ces corps pénètrent parfois assez avant pour introduire des bulles et des taches dans l'épais-

(*) J'ai constaté qu'en ajoutant un excès de soufre on peut obtenir un composé dur et cassant, renfermant 0,48 de soufre combiné, tandis que le caoutchouc dur d'une bonne qualité ne doit renfermer que 0,33 de soufre.

Digitized by Google

seur des tablettes et déprécier beaucoup les objets que l'on en fabrique.

On parviendrait probablement à prévenir ces altérations, soit en maintenant les lames de caoutchouc verticales entre deux feuilles de fer-blanc, soit en plaçant, au-dessus du bâti qui porte les châssis inclinés, deux lames de fer-blanc en forme de toit à double pente : cette sorte de toit interposé recevrait au-dessus les gouttelettes d'eau de condensation et les ferait écouler au delà des tablettes.

Lorsque les tablettes sont confectionnées, on les emploie principalement comme matière première des peignes ou démêloirs. A cet effet on découpe au moyen d'une scie à lame étroite, dite à chantourner, ces tablettes sous les formes usuelles, en suivant des contours tracés à la pointe d'acier.

Les feuilles ainsi découpées sont amincies vers un des bords comme une lame de sabre à l'aide de rabots et mieux aplanies en les usant sur une ardoise ; puis on refend les dents par des traits de scie circulaire mue mécaniquement.

Il ne reste plus qu'à leur donner le poli, ce qui est facile en les frottant avec de la poudre de pierre ponce, agglomérée à l'aide du suif.

Il est facile de courber les plaques, baguettes, règles, prismes, découpés à la scie, tournés ou rabotés, en les plongeant pendant quelques minutes dans l'eau bouillante, ou les chauffant dans une étuve. Après les avoir courbés, si on les immerge dans l'eau froide, on leur donne à l'instant une roideur superficielle qui maintient la forme acquise.

La pâte épaisse de caoutchouc, malaxée avec le soufre, peut être facilement appliquée sur des moules en bronze, des bas-reliefs, médailles que l'on expose ensuite dans le cylindre où la vapeur élève la température à 135°. Lorsqu'ils sont refroidis, les formes acquises se conservent avec le poli des moules.

19. Applications.

L'usage principal adopté par le public consiste dans la confection des peignes et démêloirs qui résistent parfaitement à l'eau tiède ou froide et présentent l'avantage de résister en outre aux frottements sans s'exfolier comme les peignes de *corne*, même de buffle, dont la matière organique a une structure lamelleuse.

On s'en sert aussi pour confectionner des disques de machines

Digitized by Google

électriques, des *buscs* et *baleines* de corsets, des garnitures estampées à chaud, pour reliures de livres, éventails, etc.

Des boutons obtenus en comprimant dans des moules chauffés la poudre ou raclure des divers objets travaillés; des navettes très-glissantes et leur support pour le tissage des toiles; des règles divisées très-peu dilatables; une imitation, par le moulage, des manches de couteaux et serpettes en corne de cerf.

On peut d'ailleurs varier la couleur ou la nuance de ces divers objets en incorporant dans la pâte, avant la sulfuration, des poudres d'oxyde de zinc, de bleu d'outremer, de vermillon, de vert de chrome, etc.

Digitized by Google

FABRICATION DES MEULES ARTIFICIELLES

CONTENANT

DE L'ÉMERI, DU QUARTZ, ETC.,

AGGLOMÉRÉS PAR LE CAOUTCHOUC.

Cette industrie remarquable à plus d'un titre, créée depuis dix ans par M. Deplanque et graduellement améliorée, n'a réalisé que dans ces derniers temps l'économie dans ses matières premières, la régularité dans ses opérations et dans ses produits, qui lui donnent aujourd'hui une importance réelle. Suivant que les sables quartzeux, silex broyés, poudres d'émeri varient dans leurs proportions et leur ténuité, on obtient des meules propres à user, polir et affûter divers objets en fer, fonte, acier, etc. Pour agglomérer ces substances dures, l'inventeur emploie des débris de caoutchouc vulcanisé et des *huiles lourdes* de houille qui ont peu de valeur (*).

Voici comment on opère en se servant des ustensiles et appareils fig. 49 à 55 : dans une chaudière en fonte A, fig. 49, chauffée par du menu coke ou des *escarbilles*, on met 35 kilogr. de débris et rognures de caoutchouc vulcanisé, on élève la température jusqu'à 220 ou 230° ; pour faciliter la répartition de la chaleur et hâter la fusion, on ajoute au bout de 2 heures 3 kilogr. d'huile lourde. Le caoutchouc se fond peu à peu, au bout de 2 heures on effectue une nouvelle addition de 3 kilogr. d'huile lourde, enfin on en ajoute autant 2 heures après, de sorte que pendant l'opération ou durant 6 heures on a versé dans le mélange presque continuellement remué, 9 kilogr. d'huile lourde ; la plus grande partie de cette huile s'est volatilisée, la vapeur est dirigée

(*) Lorsqu'après avoir distillé le goudron de houille, de manière à en obtenir 22 à 25 centièmes de divers hydrocarbures et autres composés volatils, on soumet préalablement ces produits traités par 0,03 d'acide sulfurique et des lavages à une nouvelle distillation, les premières portions qui distillent jusqu'à la température de 150° ont le plus de valeur et sont les plus légères; ce qui passe ensuite entre les températures de 150 et 200 ou 220° a une valeur bien moindre; désigné sous le nom d'*huile lourde*, ayant une densité de 1000 à 1100, ce produit se vend environ 10 fr. le quintal (100 k.).

Digitized by Google

par la hotte en tôle B dans un tuyau C qui la conduit à la cheminée ayant 33 mètres de haut, afin de disséminer dans l'air au-

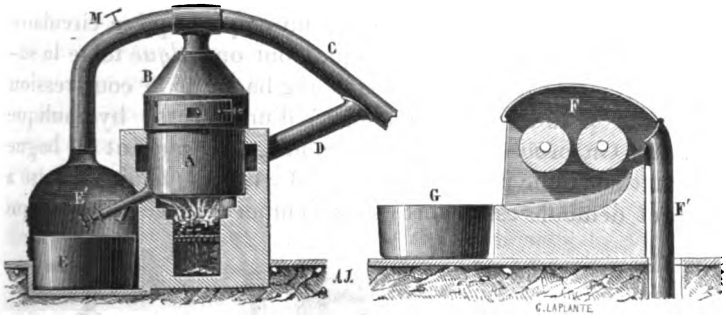


Fig. 49. Fig. 50.

dessus des maisons voisines ces vapeurs fort incommodes pour les habitants du voisinage. Lorsque le mélange est ainsi bien liquéfié, on le soutire par un ajutage à clapet intérieur dans la chaudière mobile ou récipient E; les vapeurs exhalées de ce récipient dirigées par la hotte E' vont rejoindre les autres par le tuyau commun C (on peut intercepter le passage par une clef M), enfin les produits gazeux de la combustion des escarbilles se rendent dans la même cheminée par le tuyau D et concourent au tirage.

Le récipient porté en G (fig. 50) reçoit 12 kilogr. de fleurs de soufre que l'on délaye dans le caoutchouc fluidifié (*), puis on ajoute 525 à 618 kilogr. des substances pulvérulentes précitées (grès, quartz broyé, émeri) et l'on obtient une pâte consistante que l'on rend plus homogène en la malaxant entre les deux cylindres déchiqueteurs F (ayant 30^{c} de diamètre), qui tournent en sens contraire avec une vitesse l'un de 2 tours, l'autre de 6 tours par minute; ces cylindres sont chauffés intérieurement de 50 à 60° par un courant de vapeur d'eau; la vapeur huileuse qui se dégage autour d'eux est dirigée par une enveloppe de tôle et un tuyau F' vers la cheminée commune. La pâte ainsi malaxée est portée entre 2 cylindres en tout semblables, mais tournant comme dans les laminoirs avec une égale vitesse de 1 tour par

(*) Afin d'éviter les *soufflures* que produirait pendant la sulfuration le dégagement de l'hydrogène sulfuré, il conviendrait d'ajouter au mélange 2 de chaux en poudre ou 4 d'oxyde de plomb.

Digitized by Google

minute. Ces cylindres plus ou moins rapprochés produisent à volonté des lames de 5 à 90 millimètres d'épaisseur que l'on pose sur une table saupoudrée de talc, la lame saupoudrée de même par-dessus est découpée par un emporte-pièce circulaire (fig. 51). On obtient ainsi un disque dont on *talque* toute la superficie avant de le soumettre dans une bague à la compression énergique (150 à 200 000 kilogr.) d'une presse hydraulique (fig. 52). On procède alors au démoulage en plaçant la bague soutenue sous une presse à vis (fig. 53). Le disque ainsi pressé à froid et démoulé est reporté sous l'emporte-pièce (fig. 51) qui

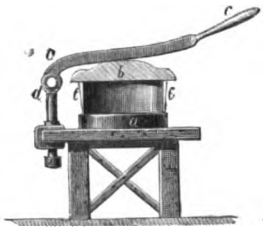


Fig. 51.

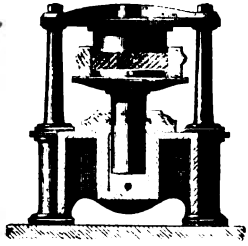


Fig. 52.

Fig. 53.

élimine les bords irréguliers et pratique du même coup le forage d'un trou au centre. Chaque pièce ainsi moulée, pressée et régularisée, doit entrer dans un chargement du cylindre vulcanisateur, afin de subir la sulfuration qui lui donnera toute la dureté et la ténacité utiles.

Cette sulfuration est obtenue au moyen d'une température de 140° environ, produite par la vapeur à 153°, introduite en C′ sous

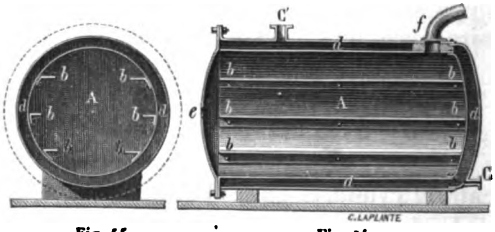


Fig. 55. Fig. 54.

la pression de 5 atmosphères et circulant dans la double enveloppe à retour d'eau C d'un cylindre en tôle d'un centimètre d'épaisseur (fig. 54, coupe verticale dans l'axe et 55 coupe trans-

Digitized by Google

versale). L'obturateur, même, en avant de ce cylindre pourrait être muni d'une enveloppe double où la vapeur circulerait également. Les supports fixés sur les parois internes reçoivent et maintiennent horizontalement les plaques en fonte mince sur lesquelles sont posées les meules et autres objets à sulfurer (*). Toutes ces pièces étant enfournées de façon à remplir l'espace le mieux possible, on ferme à l'aide de boulons articulés l'ouverture par l'obturateur, puis on chauffe et l'on maintient durant 7 à 8 heures la température. Pendant tout le temps que la réaction s'opère, une portion de l'hydrogène à l'état naissant, déplacé par le soufre, forme avec l'excès de celui-ci de l'acide sulfhydrique qu'un léger courant d'air, entre une ouverture d'un centimètre de diamètre, au milieu de l'obturateur et un tube à l'autre bout du cylindre, entraîne avec un peu de vapeurs *huileuses* dégagées des pièces ainsi *étuvées*. Il ne reste plus qu'à laisser refroidir, puis défourner. Le cylindre contenant en moyenne 500 kilogr. de meules et autres objets, on voit qu'il serait facile d'y sulfurer en deux opérations 1000 kilogr. en 24 heures.

Les meules artificielles préparées ainsi ont une homogénéité et une ténacité telles que chacune d'elles montée sur un arbre de tour et serrée entre une embase et un écrou, avec interposition d'épaisses rondelles en cuir, peut résister à un mouvement de rotation de 1500 à 2000 tours par minute. Les plus volumineuses ayant 60 centimètres de diamètre et 7 centimètres 50^{c} d'épaisseur se vendent 40 fr. et pèsent 40 kilogr., les plus petites ont 28 centimètres de diamètre et 4 millimètres d'épaisseur; entre ces dimensions, les épaisseurs varient d'un millimètre. Pour l'affûtage et le creusage des dentures des grandes scies, les épaisseurs sont généralement comprises entre 4 et 20 millimètres. C'est surtout dans cette dernière application que les meules artificielles offrent de grands avantages, comparativement avec l'emploi des limes pour affûter et creuser les dentures des scies droites et circulaires; elles offrent une double économie des $\frac{2}{3}$ de la main-d'œuvre et de l'usé d'ustensiles. On les emploie avec avantage en outre pour ébarber, blanchir, dégrossir et polir divers objets de fer, fonte et acier. Les machines destinées à faire agir ces

(*) On prépare, en effet, de la même manière des *pierres* à aiguiser les faux auxquelles on donne, par l'emporte-pièce, les formes usuelles.

Digitized by Google

meules sur les scies droites et celles qu'on emploie pour les scies circulaires coûtent de 140 à 200 fr. (*); elles sont maintenant en usage dans un très-grand nombre de chantiers et d'usines.

(*) Suivant que le bâti est en bois ou en fonte, celles que construit M. Galibert, rue de Lyon, 37, à Paris, impriment aux meules un mouvement rotatif de 800 tours par minute. La machine de M. Gérard donne aux meules un mouvement de 1600 à 2000 tours.

Digitized by Google

GUTTA-PERCHA [GOMME DE SUMATRA (*)].

1. ORIGINE ET ÉTAT NATUREL. — 2. COMPOSITION IMMÉDIATE ET ÉLÉMENTAIRE DE LA GUTTA-PERCHA. — 3. PROPRIÉTÉS DE LA GUTTA PURE ET DE LA GUTTA-PERCHA. — 4. ALTÉRATIONS SPONTANÉES. — 5. EXTRACTION. — 6. ÉPURATION. — 7. TRANSFORMATIONS EN FEUILLES, FILS, CRAVACHES ET COURROIES. — 8. OBJETS MOULÉS. — 9. GUTTA-PERCHA UNIE AU CAOUTCHOUC ET VULCANISÉE. — 10. TUBES DES FILS DE CUIVRE ENVELOPPÉS POUR LES TÉLÉGRAPHES ÉLECTRIQUES. — 11. APPLICATIONS DE LA GUTTA-PERCHA.

1. Origine et état naturel.

Cette intéressante matière première, tirée de l'Asie équatoriale, offre avec le caoutchouc des analogies remarquables par l'identité de composition élémentaire et certaines propriétés; des différences plus remarquables encore se manifestent dans ses propriétés spéciales et ses applications nombreuses et variées; enfin dans sa composition immédiate, qui n'était pas connue, lorsqu'à l'occasion du concours universel de 1851 j'entrepris de la déterminer, et qui présente des particularités très-dignes d'attention.

État naturel.—L'Isonandra-percha (de Hooker), genre Bassia-butyracea, famille des Sapotées, contient dans le suc laiteux de sa séve descendante des globules en émulsion, formée par ces globules insolubles dans l'eau et susceptibles de s'agglomérer en une masse dure, fibreuse, qui se sépare spontanément du liquide aqueux.

L'arbre d'où l'on extrait ce suc croît dans l'île de Singapore, dans les forêts de Lahore, à l'extrémité de la presqu'île Malaise, sur les côtes sud-est et ouest de Bornéo, ainsi que dans les petites îles groupées au sud de Singapore; il atteint de grandes dimensions, jusqu'à 20 mètres de hauteur et 1 mètre de diamètre. Un seul arbre abattu peut donner, dit-on, 18 kilogrammes de gutta ou *gomme* solide. Son bois, d'un tissu lâche, n'a pas de valeur pour les constructions. On doit regretter que le procédé ancien et barbare d'extraction de la séve par l'abatage des arbres soit encore en usage et amoindrisse les sources de la production.

(*) Percha et Pulo-percha, noms malais de Sumatra.

Digitized by Google

Le suc séveux concrétionné en couches minces d'apparence fibreuse, superposées, de couleur grisâtre ou brune, s'expédie de Singapore en masses irrégulières plus ou moins volumineuses. Les quantités importées en Amérique et en Europe ont été graduellement plus considérables depuis 1845. Malheureusement le peu de soin avec lequel on récolte la gutta-percha oblige à des opétions dispendieuses, dans les lieux où elle arrive, pour en séparer les corps étrangers, et parfois altère profondément sa qualité. On doit espérer que des essais de culture et d'extraction régulière par voie d'incisions permettront de propager la plante bien au delà des localités restreintes où on la rencontre, et d'extraire pendant plusieurs années, de chaque arbre, des quantités beaucoup plus grandes.

Dans une intéressante notice sur la gutta-percha de Surinam (*Ann. des Sciences naturelles*, v. *botanique*, t. VII, p. 220), M. le professeur Bleekrod a fait voir que les cours commerciaux de cette substance ont été très-variables suivant les qualités : entre 0 fr. 72 c. et 3 fr. 28 c., pris sur le marché d'Amsterdam, en 1857, relativement à 234 975 kilogr. provenant des possessions néerlandaises de l'Inde orientale. Ce savant professeur a démontré, en outre, que la Guyane hollandaise peut aussi fournir son contingent de gutta-percha, dont la consommation s'accroît continuellement. Il a reconnu que la masse de gutta-percha entreposée à Java, et provenant de tout l'archipel Malais, s'est élevée de 13 612 kilogr. en 1851, à 314 441 kilogr. en 1855; que dans les colonies néerlandaises l'exportation est croissante, tandis que l'exploitation imprudente à Singapore (possession anglaise) de l'Isonandra-percha diminue graduellement la production.

La même notice nous apprend qu'un autre arbre, également de la famille des Sapotées, Sapota Mulleri, peut fournir un produit identique accepté déjà par l'industrie; que la récolte en est très-facile sans sacrifier l'arbre; on entoure la circonférence (totale ou partielle) du tronc avec un bourrelet d'argile à bords relevés, et qui sert de récipient; on incise l'arbre au-dessus jusqu'au liber, et le suc laiteux s'en écoule immédiatement. A Surinam le *lait* se concrète en six heures. A l'aide d'une addition de 0,6 d'alcool, l'auteur a obtenu de ce lait, altéré pendant le transport, 14 gr. 28 pour 100 de gutta-percha, pure et blanche; la solution alcoolique retenait la matière colorante que M. Bleekrod considère comme de l'*acide gallique oxydé*. Enfin, il est convaincu que les altérations de la gutta-percha prennent leur origine dans

Digitized by Google

le suc même, durant sa préparation aux lieux de production, et qu'avant elles, la gutta séparée du liquide aqueux contient un seul principe immédiat. Ce serait un fait important à constater, en vue surtout de prévenir ces altérations primitives, et de ralentir beaucoup les altérations ultérieures, si préjudiciables aux applications de ce produit. (*Rép. de chimie*, par MM. Wurtz et Barreswil, sept. 1859.)

Historique. — En 1842, le docteur Montgomerie, de Singapore, déposa au bureau médical de Calcutta, puis envoya plus tard à la Compagnie des Indes orientales les premiers échantillons de gutta-percha. Depuis des siècles, les naturels du pays travaillaient grossièrement cette matière en la malaxant à chaud, pour la mettre sous formes de vases usuels; ils en confectionnaient aussi des fouets et des manches de cognées souples et d'une grande ténacité, à froid. Une médaille d'or fut décernée en 1843, par la Société d'encouragement des arts de Londres, au docteur Montgomerie, pour l'introduction de la gutta-percha.

On n'importa dans la Grande-Bretagne que 9000 kilogr. de ce produit en 1845. Les applications se multiplièrent tellement depuis lors, que les quantités importées en Angleterre dépassent 1 000 000 de kilogr. chaque année; la consommation en France est évaluée à 55 000 kilogr.

2. Composition immédiate et élémentaire de la gutta-percha.

La matière brute est facile à purifier en la dissolvant dans le sulfure de carbone, filtrant (sous une cloche lutée) cette solution trouble et brune : la solution filtrée, limpide et incolore, est évaporée à l'air dans des vases plats en porcelaine ou sur des lames de verre. Après la dessiccation on détache les plaques de la gutta épurée, en les couvrant d'eau froide. Au bout de quelques minutes l'adhérence cesse, et l'on enlève ces plaques sur toute l'étendue que la dissolution occupait, presque toute la matière colorante étrangère étant restée sur le filtre avec une portion de la substance non dissoute.

La gutta purifiée, puis extraite comme nous venons de le dire, est blanche ou très-légèrement teintée de gris, demi-translucide en feuilles minces, opaque en lames épaisses; ainsi épurée, elle est généralement formée de trois principes immédiats très-différents entre eux quant à leurs propriétés.

Digitized by Google

Ces trois principes immédiats, que j'ai appelés *gutta*, *albane* et *fluavile*, se sont rencontrés dans les rapports suivants :

Gutta	75	à	82
Albane	19	à	14
Fluavile	6	à	4
	100		100

Le premier de ces principes immédiats réunit les propriétés utiles de la gutta-percha normale ou simplement épurée; la deuxième, l'*albane*, substance cristalline, diffère beaucoup des deux autres : elle est blanche, se dissout abondamment dans l'alcool anhydre bouillant, qui la dépose en grande partie, par un refroidissement ménagé, sous forme de cristaux diaphanes, lamelleux, formant des groupes mamelonnés irradiés d'un centre commun. De semblables agglomérations cristallines se forment par la concentration de la solution alcoolique à l'air. De 0° à 100° l'albane ne manifeste aucun changement, à + 160° sa fusion commence, de + 175 à 180° sa diaphanéité est complète; elle a une fluidité oléiforme; par le refroidissement, elle se solidifie en une masse qui se fendille, reste transparente et plus dense que l'eau. L'acide chlorhydrique semble sans action sur l'albane, tandis que les acides sulfurique et azotique *concentrés* (monohydratés) l'attaquent vivement comme la gutta pure et la gutta-percha tout entière.

L'albane, résine blanche, est soluble dans la benzine et l'essence de térébenthine, dans le sulfure de carbone, l'éther et le chloroforme; ces deux derniers dissolvants la laissent déposer, par l'évaporation, en groupes de lamelles irradiées, l'alcool anhydre bouillant la dissout et la laisse cristalliser par le refroidissement.

La fluavile, résine jaunâtre, est diaphane, un peu plus lourde que l'eau, solide, dure, cassante à 0°; elle s'assouplit par degrés en s'échauffant; vers 50° centésimaux, elle éprouve une sorte d'amollissement qu'on reconnaît en maintenant le vase incliné; elle ne reprend son niveau qu'en 15 à 20 minutes. A + 60° elle devient pâteuse; de 100 à 110° sa fluidité est complète; chauffée davantage, jusqu'à l'ébullition, elle éprouve graduellement une altération profonde, brunit, dégage des vapeurs acides et plusieurs carbures d'hydrogène.

La fluavile est soluble à froid dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'essence de térébenthine, le sulfure de carbone, le chloroforme; tous ces dissolvants, évaporés, laissent en résidu la fluavile jaune

Digitized by Google

amorphe. Elle retient avec force une partie de l'alcool, que l'on en sépare en chauffant assez longtemps le mélange à 100° dans le vide, jusqu'à cessation du boursouflement.

L'albane et la fluavile offrent, dans leurs relations entre elles, une propriété fort remarquable : lorsque, ayant traité à chaud par l'alcool anhydre la gutta-percha divisée, on décante le liquide, qui tient en dissolution les deux substances, par le refroidissement et le repos durant plusieurs jours, il se dépose sur les parois du vase clos, et jusqu'au niveau de la solution, des granules blancs, arrondis, opalins, formés d'une sorte de nucleus de fluavile diaphane, recouvert d'une incrustation cristalline d'albane. Cette singulière structure se démontre en traitant par l'alcool anhydre froid, qui dissout le nucleus jaunâtre, et laisse la plus grande partie de l'incrustation blanche cristalline.

C'est en traitant la gutta-percha par l'alcool bouillant, à plusieurs reprises, jusqu'à épuisement, que l'on élimine les deux matières résineuses ci-dessus, et que l'on obtient la gutta isolée douée des propriétés utiles.

3. Propriétés de la gutta pure et de la gutta-percha.

Ces propriétés sont à peu près les mêmes : 1° dans la gutta-percha commerciale de première qualité; 2° dans le produit de son épuration par solution dans le sulfure de carbone, filtration et dessiccation; 3° dans le principe immédiat, la gutta isolée, obtenu après avoir éliminé par des lavages alcooliques les deux principes résinoïdes.

La gutta isolée, pure, qui forme des 0,75 aux 0,82 de la gutta-percha ordinaire, est blanche, translucide en feuilles minces à la température de 100° qui soude toutes ses parties; opaque ou demi-translucide à froid. Dès lors sa texture se manifeste par l'interposition de l'air ou d'un liquide doué d'une réfraction différente de la sienne. En lames minces, à la température de + 10 à 30°, elle est souple, tenace, extensible, peu élastique.

En cet état, elle est douée d'une propriété curieuse que j'ai maintes fois constatée et dont il importe de tenir compte dans certaines applications, surtout pour la confection des courroies, lanières et cordes de tirage : parvenue par une traction suffisante aux deux tiers de son extensibilité, elle garde, à quelques centièmes près, sa longueur, qui s'est doublée : sa texture

Digitized by Google

poreuse est alors transformée en une texture fibreuse, en même temps que sa transparence est devenue plus grande (*).

Chauffée à + 50° et au delà, en lames minces, elle s'amollit; son épaisseur augmente, sa surface en longueur et largeur diminue; elle devient de plus en plus adhésive, éprouvant une sorte de fusion pâteuse, vers 100 à 110°, qui permet de la mouler sous toutes les formes; elle reprend ensuite par degrés sa dureté et sa ténacité primitives; elle se fond vers 130°; chauffée davantage elle entre en ébullition, et distille en donnant une huile pyrogénée accompagnée de gaz carburés.

La gutta, comme les deux autres principes immédiats, s'électrise très-vite par le frottement, conduit mal la chaleur; ordinairement elle surnage l'eau, lorsqu'elle n'a pas subi d'altérations; son poids spécifique d'ailleurs augmente à mesure que la date de son extraction s'éloigne.

La gutta pure est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; très-peu soluble dans la benzine et l'essence de térébenthine à 0°; sa solubilité augmente dans ces deux liquides à mesure que la température s'élève.

Le sulfure de carbone et le chloroforme dissolvent à froid la gutta pure comme la gutta-percha normale. Celle-ci, préalablement débarrassée d'albane et de fluavile par des lavages à l'alcool anhydre et séchée, peut donner à froid, par le sulfure de carbone, une solution qui, évaporée à l'air sur une lame de verre ou une soucoupe de porcelaine, s'en détache spontanément sans qu'on la recouvre d'eau, comme cela est nécessaire pour la dissolution dans le sulfure de carbone de la gutta-percha ordinaire.

Ni les alcalis en solution faible ou forte, ni les acides affaiblis n'attaquent ces deux substances; mais les acides sulfurique et azotique concentrés attaquent vivement la gutta pure comme la gutta-percha, l'albane et la fluavile.

L'acide chlorhydrique en solution saturée attaque peu à peu

(*) Des phénomènes semblables se produisent à l'égard de la gutta-percha tout entière de très-bonne qualité; ainsi, une très-mince lanière de celle-ci, ayant 0cent,03 d'épaisseur, 3cent,60 de large et 20 centimètres de long, soumise à une traction graduée, s'allongea jusqu'à 43 centimètres en supportant un poids de 1098 grammes; l'allongement additionnel fut de moitié moindre, présentant en somme une longueur de 65 centimètres sous un effort total de 2008 grammes. La rupture eut lieu, sous le poids de 2128 grammes, après un nouvel allongement de 1 centimètre; le retrait ensuite, après la rupture, ne fut que de 4cent,5; la température de l'air étant de + 19°.

Digitized by Google

la gutta-percha et la gutta pure et les colore en brun (les deux autres principes isolément ne manifestent pas cette réaction).

4. Altérations spontanées.

La gutta-percha normale et la gutta isolée éprouvent à l'air, surtout sous l'influence d'une température de + 25 à 30°, et lorsqu'elles sont en feuilles minces ou en fils, une altération spéciale, plus ou moins lente ou rapide, que décèle une odeur piquante, parfois assez forte, accompagnée d'un dégagement de vapeur acide et d'une coloration jaunâtre. Cette altération doit fixer l'attention des fabricants et des consommateurs : elle ôte, peu à peu, à la gutta-percha sa flexibilité, sa ténacité, son extensibilité, à ce point que cette substance peut devenir friable et dépourvue de ténacité; alors ne contenant plus de gutta, elle est devenue presque totalement soluble dans l'alcool anhydre froid.

On comprend toute l'importance de ces changements, qui peuvent rendre fragiles divers ustensiles minces, tels que les sondes chirurgicales, les cordes et courroies des machines. Des accidents assez graves sont arrivés par cette cause, depuis la première publicité que j'ai donnée aux faits ci-dessus que j'avais observés. Les mêmes altérations continues sont cause de l'odeur sensible que contracte en quelques heures l'eau ainsi que les autres boissons enfermées dans des vases en gutta-percha.

Il serait fort désirable que l'on pût trouver un vernis souple, capable de prévenir ou de retarder ces altérations spontanées. Une immersion constante dans l'eau produit en grande partie ces effets de conservation, bien que le liquide devienne légèrement acide : on comprend donc que les applications dans lesquelles la gutta-percha se trouve constamment immergée doivent être particulièrement avantageuses (*).

Les transformations faciles de la gutta-percha commerciale tiennent surtout à ce qu'elle s'amollit par la température de 60 à 100°, au point d'être moulée, laminée et étirée en fils ou tubes; de pouvoir être soudée avec elle-même, et de reprendre par le refroidissement sa dureté et sa ténacité primitives. Elle peut alors être travaillée au tour, et par ces di-

(*) Et qu'il puisse être avantageux, aussi, de conserver la gutta-percha brute sous l'eau dans des vases fermés, en tôle ou en fonte : le métal en s'oxydant débarrasserait le liquide de l'oxygène libre qui peut oxyder la gutta.

Digitized by Google

vers moyens être mise sous toutes les formes désirables, ornée de toute espèce de moulures et sculptures en creux et relief. Elle conserve, aux températures ordinaires de notre climat (de + 5 à 27°), une dureté comparable à celle du bois, avec une souplesse et une ténacité analogues à celles du cuir, et de plus une extensibilité notable qui change sa structure : celle-ci de celluleuse devient alors fibreuse et se maintient à la température ordinaire.

5. Extraction.

On abat l'arbre (*), on place sous son tronc soulevé des vases en bois ou formés de feuilles de bananier, dans lesquels est reçu le suc laiteux qui s'écoule. La matière qui forme l'émulsion se concrète à l'air, on la sépare du liquide aqueux, on la laisse dessécher, puis on superpose ou l'on enroule cette matière fibreuse, grisâtre en masses plus ou moins fortes, que l'on expédie en Europe dans des caisses ou des enveloppes de tissus grossiers.

6. Épuration.

La gutta-percha arrive dans le commerce en masses feuilletées ou enroulées, impures, contenant, interposés, des matières terreuses, des débris ligneux, etc. Pour l'épurer, on la divise d'abord à l'aide d'un coupe-racine (fig. 3, 4 et 5, pl. IV), dont la pièce principale est un disque muni de trois lames de rabots A, A′ A″ (fig. 3), planes ou courbes, chacune des lames constamment arrosée, rencontrant à son tour les masses de gutta-percha A (fig. 5), les tranches en copeaux minces irréguliers qui passent dans la *lumière* du disque B (fig. 5) et tombent en avant.

On jette ces copeaux dans l'eau à 15 ou 20°, afin que les débris ligneux s'imbibent et deviennent plus lourds que la gutta qui surnage; la matière est ensuite portée sur une tablette A (fig. 1), entraînée par deux rouleaux devant un cylindre B armé de lames de scie comme une râpe à betteraves (*voy.* 2e volume, l'article SUCRE) et tournant au-dessus d'un bac C rempli d'eau froide. La division nouvelle opérée par ce cylindre met en liberté les substances étrangères; parmi celles-ci, les unes se déposent, d'autres se dissolvent, tandis que la gutta-percha surnage l'eau et arrive bientôt

(*) Il serait bien préférable de procéder à l'extraction du suc par voie d'incisions, qui ménageraient l'arbre et accroîtraient la production.

Digitized by Google

sur une toile sans fin D, qui la dirige devant un cylindre diviseur E semblable au premier; elle retombe sur l'eau en F, est soumise dans ce deuxième bassin à une opération semblable, et passe sous un troisième cylindre H agissant comme une *pile* à défiler (*voy.* la fabrication du papier, 2e volume) (*).

Après avoir subi ces trois opérations successives, la gutta-percha est agitée en I sur l'eau chauffée à 80°, et poussée vers la troisième toile sans fin I, sous le cylindre J, armé de lames épaisses, et engagée entre ces lames et des lames semblables fixes d'une platine courbe analogue à la platine armée de lames, des piles à papier; ce dernier déchiquetage la met dans des conditions propres à l'agglomération qu'elle subit après avoir été agitée en passant par le moulinet K, elle est conduite par la toile L, entre cinq paires de rouleaux de M en M'; une dernière toile sans fin M'N, dont elle suit le mouvement, l'engage entre les deux rouleaux lamineurs N, qui en expriment l'eau : elle peut être directement conduite alors, soit dans un laminoir en O, qui la façonne en une feuille plus ou moins épaisse, soit entre les deux cylindres cannelés (fig. 2), qui, mus en sens contraire par la roue d'engrenage A et la transmission BC, la découpent en lanières, bandes ou fils cylindriques, ou rectangulaires, suivant les formes et les dimensions de ces cannelures.

Au lieu de façonner ainsi directement la gutta-percha, il vaut mieux se contenter de la mettre sous forme de feuilles; celles-ci sont ensuite ramollies et mises en fusion pâteuse par une température de 112 à 115°, dans une chaudière hémisphérique en fonte munie d'une double enveloppe, dans laquelle circule la vapeur d'un générateur chauffée à 153° sous la pression correspondante de 5 atmosphères. En remuant la pâte on fait aisément évaporer l'eau interposée qui ferait obstacle à l'adhérence de toutes les parties comme aux soudures, et diminuerait la solidité des objets façonnés.

Plusieurs perfectionnements notables dans l'épuration et le travail de la gutta-percha ont été réalisés par MM. Leverd, à l'aide des opérations et des appareils que nous allons décrire.

(*) En ce moment où le cours de l'alcool est très-bas (50 fr. les 100 litres), il y aurait peut-être avantage à épurer la gutta-percha par ce dissolvant qui enlèverait les substances résineuses (albane, fluavile, etc.), laissant la gutta pure bien plus tenace et moins altérable. On éviterait une perte très-notable d'alcool en employant pour cette extraction un appareil semblable à celui que M. Deiss a construit pour le traitement des tourteaux gras (*voy.* ci-dessus, p. 169).

Digitized by Google

La division plus complète des pains ou blocs de la substance brute (préalablement découpés en prismes irréguliers par une scie circulaire arrosée) s'effectue directement à l'aide d'une râpe formée de disques A, à fortes dentures B, alternes (fig. 56), et solidement assemblés sur un axe, serrés entre une embase et un écrou, constituant dans leur ensemble une râpe de 30^{c} de diamètre et 15^{c} de large, représentée par la figure 57, et dont l'action

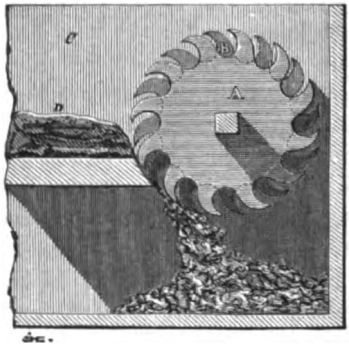


Fig. 56.

Fig. 57.

est aidée par un continuel arrosage. L'espèce de pulpe obtenue ainsi est épurée par un lavage à trois eaux, en la transportant successivement dans trois cuves de 10 hectolitres ou dans trois cases d'un grand bassin rectangulaire, en madriers, de 3 mètres de long, 1 mètre 33 de large et 1 mètre de profondeur. L'eau suit une marche inverse : de la dernière cuve ou case, elle passe par des tubes ou siphons dans la 2e et la 1re, d'où elle est rejetée lorsqu'elle est chargée de corps étrangers dissous ou en suspension.

La pulpe lavée est étendue sur un dallage ou sur une aire bitumée en pente où elle s'égoutte.

On la passe ensuite entre les deux cylindres d'un laminoir en fonte ayant 1 mètre de longueur et 40 c. de diamètre, chauffés intérieurement par un jet de vapeur. La pulpe se transforme en une pâte malaxée en la faisant passer cinq ou six fois entre les cylindres. Lorsque le pétrissage est suffisant, on coupe parallèlement à l'axe la pâte qui enveloppe le cylindre supérieur, on rapproche à $\frac{1}{2}$ millimètre ou presque au contact les deux cylindres continuellement mouillés entre lesquels, dès lors, il ne s'engage plus qu'une très-mince épaisseur de substance; la feuille molle qui sort de ce laminage est saisie des deux côtés du lami-

Digitized by Google

noir par deux hommes qui, à l'aide d'une traction ménagée, l'étendent au point de doubler sa largeur, et enlèvent quelques débris ligneux qu'il est alors facile d'apercevoir. Ces feuilles, excessivement minces, sèchent promptement à l'air; on achève la dessiccation en même temps que l'on soude toutes les parties par une fusion pâteuse, dans une chaudière plate, de 1 mètre 50 de diamètre, A (fig. 58), à double enveloppe B chauffée à 110 ou 115°, par un jet de vapeur qu'amène un robinet C; l'eau condensée entre les deux fonds s'écoule par le tube D, vers le retour d'eau du générateur. Un couvercle en trois parties mobiles permet de charger cette chaudière et d'en retirer la pâte lorsque l'eau en a été chassée par la vaporisation. La matière en cet état est portée dans un pétrisseur (fig. 59) à deux cylindres cannelés longitudinalement, engrenant ensemble et tournant, par conséquent, en sens contraire dans les directions des flèches, ce qui produit un pétrissage énergique en laminant la matière de dessous en dessus. La chaudière A, large de 80c, longue de 1 mètre et profonde de 1 mètre, est munie d'une enveloppe laissant un intervalle de 1 à 5 centimètres B pour la libre circulation de la vapeur qu'amène à volonté un robinet *e*; l'eau de condensation fait retour au générateur par le tube *f*.

Fig. 58.

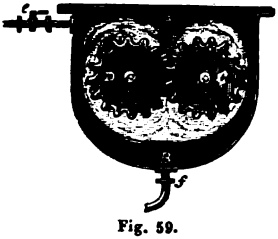


Fig. 59.

Ordinairement, au bout d'une heure, la malaxation est complète, et l'on peut enlever la pâte de gutta-percha qui remplit la chaudière pour la livrer aux laminoirs à cylindres pleins ou cannelés transversalement; elle est ainsi moulée sous formes de lames ou de courroies plus ou moins larges et épaisses.

Cette pâte s'emploie également pour confectionner des courroies cylindriques et des tubes par une forte pression imprimée au piston d'une sorte de presse à macaroni, mais horizontale.

Les figures 6, 7, 8, 9 et 10, pl. IV, indiquent cette machine spéciale : le cylindre A (fig. 6, 7 et 8), à double enveloppe chauffée par la vapeur, reçoit la pâte dans la cavité en avant du piston. Celui-ci, mû par la roue dentée B que commande le pi-

Digitized by Google

gnon C, pousse cette pâte maintenue à 100° environ, dans la filière conique *d* à mandrin *e* cylindrique; la première portion tubulaire qui sort étant rendue défectueuse par l'air interposé, doit être retranchée.

Dès lors on lève une vanne qui retenait l'eau de la bâche *f*, ayant une longueur de 10 mètres; cette eau arrive au contact de la filière et refroidit la pâte du tube, de façon à lui donner plus de consistance à mesure qu'il pénètre dans la bâche. Le tube encore un peu mou est d'ailleurs soutenu dans la direction rectiligne horizontale et par l'eau qui le supporte et par un guide *g*, long de 2 mètres, en fer. On parvient sans peine à donner aux tubes plus de résistance à l'allongement, en même temps qu'on transforme leur texture celluleuse que l'on rend fibreuse, en forçant ces tubes et courroies à passer dans des filières plus étroites au moyen d'un banc à tirer usuel qui les allonge d'un tiers environ.

7. Transformations en feuilles, fils, cravaches et courroies.

On confectionne en gutta-percha, par le laminage et le corroyage, de fortes courroies pour les transmissions de mouvement dans les papeteries ou autres usines dans lesquelles ces courroies sont habituellement mouillées, ou du moins à l'abri d'une élévation de température qui les rendrait trop molles, susceptibles de s'allonger ou de se rompre. Les ateliers habituellement chauffés, notamment les imprimeries, offrent des circonstances défavorables pour les transmissions de mouvement à l'intérieur par les courroies en gutta-percha.

8. Objets moulés.

A l'aide d'un moulage avec pression, la gutta-percha, préalablement amollie par la chaleur, reproduit des jetons ou médailles avec figures et lettres en relief dont on se sert pour transmettre des adresses ou différentes indications. On s'est servi de capsules en gutta-percha pour renfermer du vaccin, qui s'y est bien conservé durant un mois, même à Singapore, où le vaccin s'altère ordinairement en quelques jours.

Digitized by Google

9. Gutta-percha unie au caoutchouc et vulcanisée.

Un des inconvénients reprochés à la gutta-percha dans plusieurs de ses applications dépend de sa propriété de s'amollir et de perdre une grande partie de sa ténacité aux températures de 45 à 60°. Il en résulte, en effet, que l'eau tiède, l'air chaud, les rayons du soleil peuvent ôter momentanément la résistance nécessaire aux courroies des machines, aux traits des chevaux, etc. On a pensé que la vulcanisation pourrait remédier à ces inconvénients : dans cette vue on a essayé d'incorporer le soufre, ou mieux l'hyposulfite de plomb ou de zinc, 15 parties avec 100 de gutta chauffée à 100°; pour les moulages, on peut y ajouter de 12 à 72 parties de plâtre ou de craie, puis on expose les objets dans un moule qui maintient leur forme à la température de 140°, à laquelle la sulfuration s'opère. Il ne paraît pas cependant que les inventeurs aient encore complétement réussi en grand.

10. Tubes des fils de cuivre enveloppés pour les télégraphes électriques.

On a fait depuis dix ans usage des tubes en gutta-percha pour envelopper les fils métalliques qui transmettent sous terre les courants dans les télégraphes électriques. On parvient à façonner ces enveloppes en faisant passer les fils dans l'axe de l'ouverture d'une vermicellière; l'anneau vide autour du fil se remplit de gutta, maintenue molle à 100°, et qui s'étire comme un tube creux de macaroni : c'est le même procédé, fort simple, qu'on suit pour confectionner des tubes de différents diamètres en gutta-percha; cette substance passant dans un courant d'air froid, au sortir de la presse qui l'étire, acquiert une assez forte consistance pour que les fils ainsi enduits soient enroulés (à une distance de 15 mètres) autour d'un tambour.

Le câble électrique sous-marin, entre Douvres et Calais, est composé de 4 fils en cuivre ayant 3 millimètres de diamètre, enrobés chacun d'une couche de 3 millimètres d'épaisseur de gutta-percha, et entourés de filasse goudronnée de 6 millimètres, maintenue elle-même par de gros fils de fer galvanisés, de 8 millimètres de diamètre, contournés en hélices, et en contact les uns avec les autres.

Digitized by Google

L'ensemble de ces quatre objets constitue un câble dont le diamètre est de 46 millimètres (*).

Afin de donner une idée des usages variés et nombreux de la gutta-percha, nous présenterons ici le tableau de ses principales applications.

11. Applications de la gutta-percha.

COURROIES.....	plates, cylindriques,	pour transmission de mouvement dans l'eau et dans les ateliers très-humides et froids, notamment des papeteries.
ROBINETS, POMPES, SOUPAPES, CLAPETS, PISTONS, TUBES. CÔNES CREUX TROUÉS pour supports des feuilles coniques en caoutchouc formant pistons et soupapes.	doubles tubes à creuser par les acides des poches à poudre dans les roches calcaires.	
	conduits des gaz et liquides sous terre et sous l'eau.	
	tubes d'aspiration des liquides alcalins ou acides.	
	tubes flexibles pour *niveau d'eau*.	
	conduits des eaux salées.	
	conduits des eaux de fumier, engrais liquides.	
	conduits pour les solutions alcalines faibles et fortes.	
	acides (excepté sulfurique et azotique concentrés).	
	vidanges et irrigations, avec eaux des fosses.	
SIPHONS, RONDELLES, BRIDES.	eaux gazeuses.	
FEUILLES.....	sur murs humides.	
	couvre-plaies.	
	pour vésicatoires, contre rhumatismes.	
	entre tissus doubles gonflés d'air.	
ENTONNOIRS.....	de sûreté, passoires et siphons,	pour diverses solutions corrosives, acides ou alcalines.
CORDES-FILS.....	ligatures à l'humidité.	
VASES.....	doublés de bois pour	réservoirs divers d'eaux acides et alcalines.
		réservoirs à acide chlorhydrique étendu pour fabriquer l'eau de Seltz.
		bains de dorure et d'argenture par les piles à courants électriques.
	seaux, cuvettes et gobelets (non fragiles) pour vaisseaux, hôpitaux, écoles, prisons, maisons de travail.	
	bassins et cribles à laver les flans des monnaies décapés.	
	jardinières; id. à jets d'eau.	
	bouteilles; bombonnes.	
	réservoirs, arrosoirs de *shower-bath* (bain de pluie).	
	tamis pour les liquides acides et alcalins.	
	brocs à eau de Javelle.	
BASSINS PHOTOGRAPHIQUES.		
MOULES EN CREUX obtenus par pression (sur le modèle) de la gutta-percha amollie à + 60°, puis *métallisée* par la *plombagine* ou le sulfure d'argent, pour recevoir le dépôt de cuivre dans la galvanoplastie.		
SEMELLES.....	interposées	bottes. souliers.
	entre fers, moulées sous les pieds	des chevaux de luxe, pour les garantir des cailloux.

(*) Malgré la force de cet assemblage, il ne résiste pas très-longtemps au frottement sur les roches dures au fond de la mer, près de la plage.

Digitized by Google

Chaussures des ouvriers malteurs.
Anneaux sans bruit pour rideaux de lits et de fenêtres.
Étuis imperméables pour cartes, plans, armes, etc.

Chapeaux des { mineurs. / marins.

Conduits des sons pour { cornets acoustiques. / porte-voix { de marine. / des boutiques et ateliers. / fonds et galeries de mines. / conversation ou avertissement { en railways. / des médecins (à Londres).

Objets moulés..... { médailles, adresses. / porte-montres. / pendules. / ornements extérieurs. / cadres à moulures, ornements, sculptures. / divers objets bronzés, dits *bronzes* et figurines.

Garde-charges (marine et divers objets à préserver du contact de l'eau).

Planches pour galvanoplastie. { cartes. / plans.

Bordures des flôtres, Bassins à défilé et pates au chlore { dans les papeteries.

Instruments de chirurgie.
Attelles moulées et coussins des appareils inamovibles a fractures.
Capsules closes à garder le vaccin.

Lecols at longes inattaquables par { les rats. / l'humidité.

Rouleaux des filatures.
Rouleaux d'impression (gélatine, mélasse et gutta-percha émulsionnée).

Bandes collées sur bois. { *porte-navette* et glissoir résistant à l'humidité (au lieu de cuir).

Poches à tenir, lancer et recevoir les navettes.
Doublures des pinces pour tenir le lin à peigner.
Compartiments de bateaux légers insubmersibles.
Bouées de sauvetage.

Enveloppes des fils métalliques..... { pour télégraphes électriques. / id. sous-marins. / à courants électriques pour mettre le feu aux mines.

Pots légers a fleurs.
Bouchons creux, souples pour bouteilles d'eaux minérales et d'eaux corrosives.
Bondes creuses de sureté pour le vin, la bière, le cidre.
Boutons moulés.
Baïonnettes d'escrime.
Parquets sans bruit (liége cimenté à la gutta-percha).
Nasses pour prendre le poisson.
Mastic (Lenoir) souple pour moulage : gutta-percha 100, saindoux 40, résine 50.
Mastic tenace pour joints : résine 100 et gutta-percha 5 à 10 avec ou sans poudre de ciment.

Digitized by Google

ACIDE SULFUREUX ET SULFITES.

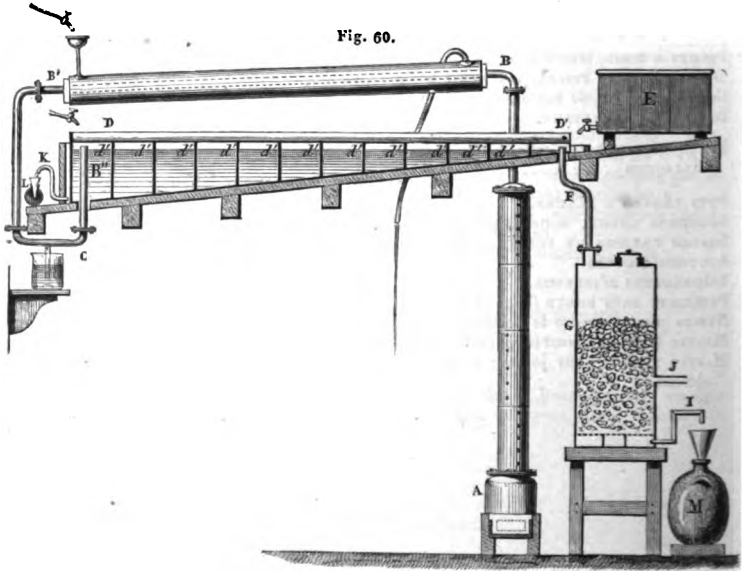
1. FABRICATION. — 2. PROPRIÉTÉS. — 3. USAGES ÉCONOMIQUES. — 4. INJECTION DES CADAVRES.

1. Fabrication.

Nous avons vu plus haut que, relativement à différentes opérations usuelles, la simple combustion du soufre dans l'air suffit pour engendrer l'acide sulfureux et l'appliquer directement. L'acide formé dans ces circonstances contient toujours des traces d'autres acides du soufre; d'ailleurs, il est mêlé avec de fortes proportions d'azote. On peut obtenir l'acide sulfureux liquide, plus pur, et même les sulfites alcalins, soit par la combustion du soufre, soit par la décomposition de l'acide sulfurique.

1° *Fabrication de l'acide sulfureux par la combustion du soufre.*— Ce procédé peut s'exécuter à l'aide d'un appareil dont la figure 60 indique les dispositions :

Fig. 60.



Dans un fourneau A contenant une capsule en tôle, on allume du soufre dont la combustion est alimentée par un courant d'air

Digitized by Google

ménagé (équivalent à 5 mètres cubes $\frac{1}{2}$ pour 1 kilogr. de soufre); la flamme élève la température de la cheminée en tôle AB, et détermine le tirage; les gaz arrivent dans un conduit horizontal cylindrique BB′ de tôle plombée, rafraîchi par un courant d'eau passant dans une double enveloppe. Le conduit BB′, en sortant de la double enveloppe, se recourbe deux fois et débouche en B′ dans la première case d'une cloche rectangulaire en plomb dont la figure 61 représente la projection horizontale; là, des cloi-

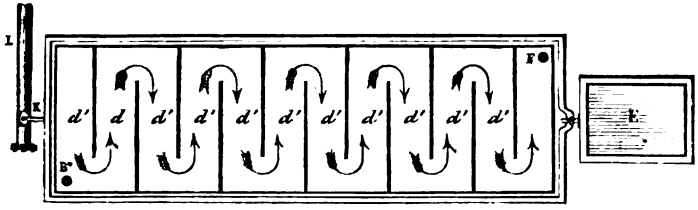


Fig. 61.

sons d', d'..., soudées à la cloche et alternativement interrompues, forcent les gaz à suivre les sinuosités qu'indiquent les flèches. L'acide sulfureux, durant ce parcours, rencontre un liquide (eau ou solution de soude ou de potasse) qui, versé par un robinet et sortant d'un réservoir E (fig. 60), suit une direction contraire et arrive au trop-plein K, plus ou moins saturé, suivant la vitesse d'écoulement. Cette condensation est aidée par le refroidissement qu'opère l'eau versée en D, sur le dessus de la cloche et sortant en D′. L'acide sulfurique, mêlé au courant de gaz sulfureux, etc., arrive en C et s'écoule par un petit tube plongeant dans un récipient.

L'excès des gaz non condensés ou incondensables sort de la dernière case de la cloche par le tube F, qui les conduit dans un vase G rempli de cristaux de carbonate de soude humectés; l'acide sulfureux s'y fixe en se combinant à la soude et déplaçant l'acide carbonique, dont une partie forme du bicarbonate, ultérieurement décomposé à son tour, et l'excès se dégage. Enfin les gaz sortent par un tub J pour se rendre dans une cheminée d'appel.

Le sulfite de soude, plus soluble que le carbonate, coule par un trop-plein I dans une bombonne M. Si l'on veut préparer le sulfite de chaux dans la caisse, on y fait couler un lait de chaux et l'on dispose, dans chacune des cases d', d', d', un agitateur composé d'une règle parallèle au fond, emmanchée d'une tige

Digitized by Google

verticale qui passe dans un ajutage à étoupe : en soulevant de temps à autre cet agitateur, on maintient la chaux en suspension.

2° *Fabrication par la décomposition de l'acide sulfurique.* — Dans les fabriques de produits chimiques, on prépare souvent d'une manière moins économique l'acide sulfureux plus fort, en faisant chauffer par un seul foyer deux ou trois ballons en verre ou en grès A (fig. 62), contenant de l'acide sulfurique concentré

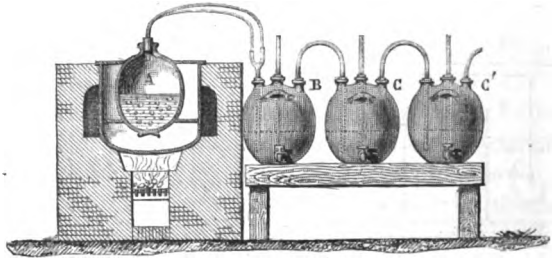


Fig. 26.

en contact avec un corps combustible : du charbon de bois en poudre grossière ou des copeaux de bois très-secs. Dans cette opération, une partie de l'eau de constitution du bois s'unit à l'acide sulfurique, 1 équivalent de carbone s'empare de 2 équivalents d'oxygène formant ainsi 1 équivalent d'acide carbonique CO^2 et réduisant 2 équivalents d'acide sulfurique ($2SO^3$) à 2 équivalents d'acide sulfureux ($2SO^2$). On a constaté qu'il se forme une petite quantité d'oxyde de carbone : pour cette portion, 1 équivalent de carbone ne produit qu'un équivalent d'acide sulfureux. Cet acide se dégage et passe, à l'aide de tubes de plomb, dans plusieurs flacons d'un appareil de Woolf, B, C, C', contenant de l'eau ou des solutions alcalines. Lorsque ces liquides sont saturés d'acide sulfureux, on les soutire à l'aide de robinets dans des bouteilles. Le premier flacon ou récipient B peut servir à épurer les gaz en le laissant vide : la vapeur d'eau entraînant quelques gouttelettes d'acide sulfurique, s'y rassemble, tandis que les gaz carbonique et sulfureux passent dans les flacons suivants C, C', où l'acide sulfureux seul est retenu.

3° *Fabrication par le traitement des pyrites.* — On peut obtenir très-économiquement, en certaines localités, le gaz acide sulfureux par la combustion partielle ou complète du bisulfure de fer ou pyrite martiale

$$2(FeS^2) + O^{11} = F^2O^3 + 4SO^2;$$

Digitized by Google

nous indiquerons le procédé relatif à cette préparation en décrivant ci-après la fabrication de l'acide sulfurique, à laquelle il se rattache habituellement.

4° Dans les laboratoires on prépare l'acide sulfureux en traitant à chaud le mercure ou des tournures de cuivre rouge par l'acide sulfurique concentré : le métal, en s'oxydant, réduit l'acide sulfurique à l'état d'acide sulfureux.

$$2(SO^3,HO) + Cu = CuO,SO^3 + SO^2,2HO,$$
$$\text{ou } 2(SO^3,HO) + Hg = HgO,SO^3 + SO^2,2HO.$$

5° On traite à chaud dans une cornue de grès un mélange intime de 4 parties de soufre et 6 de bioxyde de manganèse; la réaction s'exprime ainsi :

$$2S(400) + MnO^2(544) = MnS(544) + SO^2(400).$$

On voit que la moitié du soufre se combinant au manganèse dégage 2 équivalents d'oxygène qui s'unissent à l'équivalent de soufre libre pour former l'acide sulfureux (il reste un peu de protoxyde de manganèse mêlé au sulfure).

2. Propriétés.

L'acide sulfureux pur est gazeux aux températures de l'air : son poids spécifique est égal à 2,247; à 10° au-dessous de zéro il se liquéfie sous la pression ordinaire de l'atmosphère; le liquide qu'il forme est très-fluide; sa densité est égale à 1,420, l'eau pesant 1000; il se volatilise rapidement en absorbant beaucoup de chaleur; on se sert de cette propriété dans les laboratoires pour abaisser la température à 50 ou 60° au-dessous de zéro; c'est ce qui a lieu lorsqu'on enveloppe la boule d'un thermomètre d'un tissu de batiste, et qu'on verse dessus l'acide sulfureux liquide; la prompte évaporation produit l'effet *frigorifique* indiqué.

On peut liquéfier le gaz acide sulfureux à la température de +15°, à l'aide d'une pression de 2 atmosphères; sous la pression ordinaire il se solidifie à 100° au-dessous de 0°, température obtenue par un mélange d'éther et d'acide carbonique solidifié par le froid.

Le gaz acide sulfureux se dissout dans l'eau, qui en absorbe

Digitized by Google

jusqu'à 50 fois son volume; l'ébullition de ce liquide, quelques instants prolongée, en dégage tout l'acide sulfureux (*).

Lorsqu'on fait passer un excès de gaz acide sulfureux refroidi à 0°, dans de l'eau maintenue elle-même à une température inférieure à 0°, il forme des cristaux d'hydrates ou combinaisons définies entre l'acide sulfureux et l'eau.

L'acide sulfureux décompose l'acide sulfhydrique à l'aide de l'humidité, l'un et l'autre gaz étant dissous dans l'eau, à la température ordinaire. Voici comment on exprime cette réaction :

$$SO^2,HO + 2HS = 3HO + 3S;$$

on voit qu'il se forme 2 équivalents d'eau et que 3 équivalents de soufre se séparent (à l'état sec les deux acides ne réagissent pas l'un sur l'autre).

L'acide sulfureux se combine aux bases; il est déplacé par la plupart des autres acides; cependant il décompose les carbonates alcalins et en chasse l'acide carbonique. Il décolore diverses substances organiques, soit en enlevant l'oxygène au principe colorant, soit en formant une combinaison incolore. La teinture bleue de tournesol est rougie, mais non immédiatement détruite par cet acide; les violettes dans le gaz sulfureux sont décolorées; plongées ensuite dans l'acide sulfurique étendu, elles se colorent en rose; dans une solution alcaline elles prennent une coloration verdâtre. On obtient des effets analogues en agissant de même sur des pétales de rose.

L'acide sulfureux est du petit nombre des acides qui ne transforment pas rapidement en glucose le sucre de canne dissous dans l'eau. La solution d'acide sulfureux absorbe lentement l'oxygène de l'air en formant un peu d'acide sulfurique. On doit donc préparer cette solution en employant de l'eau récemment soumise à l'ébullition, puis refroidie, et conserver les flacons pleins, bien bouchés et renversés dans l'eau bouillie, le goulot en bas.

(*) Les 50 volumes d'acide sulfureux dissous dans 1 litre d'eau à 0° représentent 143 grammes, tandis qu'à + 20°, 1 litre d'eau n'absorbe que 105 grammes du même gaz. On comprend par là les accidents qui sont arrivés lorsque, ayant saturé l'eau de gaz acide sulfureux à une basse température, on a fermé exactement (avec un bouchon de grès et de la cire) la bombonne remplie : la température de l'atmosphère venant à s'élever, l'acide sulfureux acquiert une tension capable parfois de rompre la bouteille ou de produire, au moment où on la débouche, un dégagement brusque d'une quantité telle de ce gaz délétère, que la vie des hommes peut en être compromise.

Digitized by Google

3. Usages économiques.

L'acide sulfureux et les sulfites obtenus par les deux moyens ci-dessus, liquides et plus purs que par la combustion du soufre, peuvent être employés dans la plupart des usages énumérés pages 148 et 149. On s'en sert pour blanchir les éponges, pour prévenir la fermentation dans les solutions et sirops de glucose, pour faire déposer et blanchir l'amidon des blés et la fécule des pommes de terre. L'acide sulfureux liquide a été substitué au soufrage ancien dans le blanchiment de la laine et de la soie, par M. Chevreul, aux Gobelins. On peut également préparer du sulfite de chaux dans les appareils (fig. 60, 61 et 62); il suffit pour cela de placer dans les cases *d'*, *d'*, *d'*.... ou dans les bombonnes C, C', du lait de chaux (que l'on agite de temps à autre à l'aide d'une tige en fer terminée par une plaque, cette tige glissant dans un stuffing-box placé sur une tubulure), au lieu des solutions de soude ou de potasse en solution dans l'eau (*).

4. Injection des cadavres.

2 à 3 litres de sulfite de zinc (mélange de sulfite et hyposulfite $ZnO,SO^2 + ZnO,S^2O^2$), bien saturé par un séjour sur des lames de zinc oxydées, en solution marquant 24° à l'aréomètre de Baumé, suffisent pour l'injection d'un cadavre et pour permettre les études anatomiques à l'aide de dissections durant dix à quinze jours, même par les temps chauds. Cette application évite les inconvénients d'une putréfaction rapide, et même les dangers très-graves des virus putrides inoculés par des blessures accidentellement reçues du scalpel.

(*) M. Calvert a fait, en 1855, une application utile de l'acide sulfureux employé à la dose d'un millième (d'acide réel ou d'un centième d'acide à 0,1) pour préveuir la coloration des sirops pendant la cuite (après la filtration sur le noir) dans une grande raffinerie établie à Manchester, où l'on traite des sucres bruts de mélasse des colonies.

MM. Périer et Possoz emploient avec succès le sulfite neutre de soude pour traiter le jus des cannes, surtout dans les usines coloniales qui ne sont pas munies d'appareils évaporant à l'aide du *vide* (*voy*. 2e volume, article SUCRE).

Digitized by Google

ACIDE SULFURIQUE.

1. ÉTAT NATUREL DE L'ACIDE SULFURIQUE LIBRE ET COMBINÉ. — 2. SOURCES NATURELLES. — 3. PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE HYDRATÉ. — 4. FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE USUEL. — 5. NOUVEAUX APPAREILS DE CONDENSATION. — 6. CONCENTRATION. — 7. SOUDURES AUTOGÈNES. — 8. FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE PAR LES PYRITES. — 9. FABRICATION DE L'ACIDE DIT DE NORDHAUSEN. — 10. ACIDE FUMANT DU BISULFATE DE SOUDE. — PRINCIPALES APPLICATIONS DE L'ACIDE SULFURIQUE.

1. État naturel de l'acide sulfurique libre et combiné.

L'acide sulfurique est composé de 1 équivalent de soufre, dont le poids 200, uni à 3 équivalents d'oxygène pesant 300, forme 500 d'acide, qui est susceptible de s'unir à 1 ou plusieurs équivalents d'eau $HO = 112,5$ ou $2,3,4 \times 112,5$. Il se rencontre très-rarement à l'état libre dans la nature; on le comprend sans peine, car s'il s'en forme une petite quantité, soit par la combustion rapide du soufre qui produit surtout de l'acide sulfureux, soit dans la combustion lente de l'acide sulfhydrique sous l'influence des corps poreux; l'acide formé est presque partout en présence de bases (chaux, potasse, soude et divers autres oxydes), dont il s'empare en déplaçant les acides moins énergiques auxquels ces bases se trouvent unies. L'acide sulfurique se rencontre dans les eaux de plusieurs contrées volcaniques. J'ai constaté sa présence ainsi que celle du sulfate acide de chaux qu'il forme dans les *suffioni* traversant les masses calcaires et les *lagoni* où se rassemble l'acide borique en Toscane (*). Ailleurs, l'acide sulfurique fait partie des sels à réaction acide, tels que les sulfates de fer, d'alumine, l'alun, etc. Les divers sulfates naturels sont, en outre, très-abondants parmi les terrains de plusieurs formations.

2. Sources naturelles.

L'eau acide d'un torrent appelé Rio Vinagre, originaire du volcan du Purau dans les Andes, renferme, pour 1000 parties, acide sulfurique 1,11, et acide chlorhydrique 0,91, ce qui donnerait, d'après le volume et la vitesse des eaux mesurées par

(*) Il se produit journellement aussi par la combustion lente de l'hydrogène sulfuré dans les tissus humides des établissements de bains sulfureux (Dumas).

Digitized by Google

M. Boussingault, environ 15 millions de kilogr. d'acide sulfurique, et près de 12 millions d'acide chlorhydrique par an, c'est-à-dire le quart environ des produits de ce genre fabriqués annuellement en France.

Une autre source abondante découverte par M. Dégenhart aux Cordillères centrales, dans le Paramo de Ruiz, à 3800 mètres de hauteur, ayant une température de 69°,4, contiendrait des substances provenant du volcan de Ruiz, notamment de l'acide sulfurique 5,181 pour 100, et de l'acide chlorhydrique 0,881 libre et partiellement combiné avec plusieurs bases, suivant les analyses de Lewy.

3. Propriétés de l'acide hydraté.

Les propriétés de l'acide sulfurique ont été soigneusement étudiées par les chimistes ; c'est surtout à l'état de combinaison avec 1 ou plusieurs équivalents d'eau qu'on le connaît dans les arts et qu'on l'emploie dans les laboratoires. Combiné avec 1 équivalent d'eau, il constitue l'acide concentré, liquide, blanc, qui pèse 1,845 à la température de 15° (l'eau sous le même volume pesant 1,000), qui bout à 325° et distille sans altération ; exposé à 35° au-dessous de 0°, il cristallise et se prend en masse ; en s'unissant avec 2 équivalents d'eau, il développe beaucoup de chaleur, au point que la température du mélange peut s'élever jusqu'à 105°. L'acide contenant 2 équivalents d'eau se congèle par un abaissement de température à 1 ou 2° au-dessus de 0°, et ne se fond ou résout en liquide qu'à la température de + 8° à 8°,5.

Le phénomène d'élévation de température se manifeste lorsqu'on ajoute encore 1 équivalent d'eau : ainsi donc plusieurs proportions d'eau se combinent à l'acide. On utilise cette propriété hygroscopique pour dessécher l'air et divers gaz, en les faisant filtrer au travers de la pierre ponce en fragments imbibés de cet acide concentré. On dessèche diverses substances, en les enfermant sous des cloches auprès de vases ouverts et pleins d'acide sulfurique. Cet acide peut, en effet, absorber dans l'air humide jusqu'à dix fois son poids d'eau.

L'acide concentré, ou à 1 équivalent d'eau, marque 66° à l'aréomètre de Baumé (*); étendu jusqu'à 62° au même aréomètre,

(*) Ce degré indiquerait le maximum de concentration, si les aréomètres n'étaient souvent gradués en marquant sur leur tige le 66e degré au point

Digitized by Google

il contient 19,5 d'eau pour 100 en sus de celle qui constitue l'équivalent d'eau uni à l'acide anhydre et 80,5 d'acide concentré (*).

D'après de nombreuses expériences, M. de Marignac (*Annales de chimie*, octobre 1853) a reconnu que l'on ne pouvait obtenir directement l'acide sulfurique à 1 équivalent d'eau, en raison de la tendance de l'acide anhydre à se dégager en minimes proportions, à la température élevée où la concentration s'achève; il y aurait donc impossibilité de s'arrêter pendant la concentration à un point fixe correspondant à la formule HO,SO^3 : l'acide concentré par ébullition laissant dégager un peu d'acide anhydre, et retenant un léger excès d'eau (environ $\frac{1}{12}$ d'équivalent).

On obtient l'acide à 1 équivalent d'eau en ajoutant à l'acide ordinaire environ 0,005 d'acide anhydre ou 0,015 d'acide de Nordhausen (*voy.* plus loin); on fait cristalliser en abaissant la température à 6° au-dessous de zéro; on laisse égoutter les cristaux (à l'abri de l'air). Ce sont ces cristaux, comme ceux que l'on obtient de l'acide ordinaire par plusieurs cristallisations à basse température, qui représentent l'acide sulfurique exactement à 1 équivalent d'eau; sa densité est de 1854 à 0° et 1842 à + 12°.

Cet acide fond à + 10°,5, il peut rester fluide à 0°, mais alors un cristal du même acide ajouté détermine et propage rapidement la cristallisation; il est fumant à + 30 ou 40° centésimaux; son ébullition se manifeste à + 290°, dégage de l'acide anhydre, et sa température d'ébullition s'élève alors jusqu'à 325°.

L'acide sulfurique anhydre est susceptible de dimorphisme : une modification isomérique fond à + 18°, l'autre à 100°, ce qui explique les observations de fusibilités intermédiaires (+25, + 80°, etc.) dépendantes de mélanges entre les deux modifications.

---

où l'immersion s'arrête dans l'acide du commerce; or, celui-ci n'est pas exactement à 1 équivalent d'eau comme on le voit par les observations de M. de Marignac.

(*) Les dernières recherches de M. Bineau donnent entre chaque degré Baumé pour la température + 15° et la quantité d'acide à 66° ou à un équivalent d'eau (HO,SO^3) les relations suivantes :

Degrés Baumé.	Acide pour 100.	Degrés Baumé.	Acide pour 100.
35°	41,6	50°	62,6
40	48,4	55	70
45	55,4	60	78

Digitized by Google

Sa densité = 1970; la densité de sa vapeur (l'air pesant 1000) est de 2763. La température de son ébullition étant de 35° on comprend qu'une de ses modifications puisse se volatiliser sans se fondre.

Le tableau ci-dessous indique les températures de fusion de l'acide sulfurique sous ces différents états : anyhdre et uni avec diverses proportions d'eau.

	États de l'acide sulfurique.	Température de fusion.
Anhydre (SO^3. Poids spécifique 1970	1re modification isomérique.....	+ 18°
	2e id. id.....	+ 100°
Exactement à 1 équivalent d'eau (SO^3,HO).....		+ 10°,5
Le même, plus une très-petite quantité d'acide anhydre.....		— 20°
Le même, plus une très-petite quantité d'eau.....	— 20° à	— 30°
Acide sulfurique à 2 équiv. d'eau (SO^3,2HO).....		+ 8°,5
Id. à ½ équiv. d'eau (2SO^3,HO).....		+ 35°
Id., plus 3, 4, 5 équiv. d'eau (SO^3 + 3, 4, 5 HO), reste liquide à..		— 20°
	il reste liquide dans le vide jusqu'à	— 40°

Une partie d'acide qu'on mélange rapidement avec 4 parties de glace pilée abaisse la température à — 20°; 4 parties d'acide sulfurique concentré plus 1 de glace élèvent la température à + 100° : c'est que dans ce dernier cas la chaleur produite par la combinaison de l'eau avec l'acide compense et bien au delà la chaleur absorbée par la fusion de la glace.

L'acide sulfurique concentré attaque, désorganise et altère profondément les tissus des animaux et des végétaux; on ne doit donc s'en servir qu'avec beaucoup de précautions.

4. Fabrication de l'acide sulfurique usuel.

A l'époque mémorable où la soude artificielle fut découverte en France, l'acide sulfurique, trouvant dans cette nouvelle industrie d'énormes débouchés, devint dès lors un objet de commerce dont la fabrication se développa rapidement : les progrès de cette industrie avaient été bien lents jusque-là.

L'acide sulfurique était connu des Arabes; Rhazès en fit mention en 950, Albert le Grand le désignait au treizième siècle sous le nom de soufre des philosophes. Vers la fin du quinzième siècle, Basile Valentin observa dans les produits de la distillation du *vitriol vert* (protosulfate de fer) l'acide sulfurique. Dorneus lui donna le nom d'*esprit* ou d'*huile de vitriol;* Angelus Sala recueillit plus tard de faibles quantités de cet acide en brûlant du soufre dans l'air humide, sous des cloches en verre. Lefebvre et Lémery améliorèrent ce procédé en ajoutant au soufre du

Digitized by Google

salpêtre, et opérant la combustion du mélange dans une cuiller de tôle au milieu de ballons en verre, de 100 à 200 litres, contenant un peu d'eau. En 1746, Rœbuck et Garbet, pour réaliser en grand cette opération, remplacèrent le ballon de verre par une chambre doublée de plomb et la cuiller par une large capsule plate en tôle, portée sur un chariot roulant, à l'aide d'un chemin de fer jusqu'au milieu de la chambre, le fond de celle-ci étant couvert d'une mince couche d'eau. En 1769, Chatel et Cie introduisirent à Rouen cette industrie sous la direction de Holker: ils obtinrent l'exemption des droits sur le salpêtre (dont ils consommaient annuellement 30 000 *livres* et dont ils employèrent 70 000 *livres* en 1775).

En 1774, les fabricants d'indiennes de Rouen opérant la combustion du mélange de soufre et de salpêtre sous l'influence d'un courant d'air, favorisèrent les réactions dans la chambre en y injectant de la vapeur d'eau. Holker fils apporta des améliorations dans cette industrie qu'il dirigea depuis 1810, chez Chaptal, Darcet et Cie, ses associés.

Théorie de la fabrication. — Les procédés usités en 1793 ne reçurent que des perfectionnements de détail jusqu'au moment où Clément Desormes prouva que l'acide du salpêtre (acide azotique) ne fournit pas seul de l'oxygène à l'acide sulfureux, mais qu'un des produits de la décomposition de cet acide par l'acide sulfureux, le bioxyde d'azote, ayant la propriété de s'oxyder aux dépens de l'air, et de céder ensuite à l'acide sulfureux l'oxygène dont il s'était emparé, joue ainsi le rôle d'intermédiaire entre l'acide sulfureux et l'air; de sorte qu'en définitive l'air atmosphérique fournit plus des 0,9 de l'oxygène nécessaire pour transformer l'acide sulfureux en acide sulfurique. Clément Desormes remarqua, de plus, que la chaleur et l'humidité fournies par la vapeur d'eau sont des conditions favorables à ces réactions, en dégageant une partie des composés azotiques que retient l'acide sulfurique concentré.

Cette théorie guida les manufacturiers vers de notables perfectionnements; elle fut modifiée, sans perdre son principal caractère, par les recherches de Gay-Lussac, et de MM. Pelouze, Laprovostaye, Péligot, etc. Voici comment on explique maintenant les phénomènes qui se passent dans les chambres et les appareils ci-après décrits :

Le soufre enflammé sous l'influence d'un courant d'air s'unit à 2 équivalents d'oxygène, et forme l'acide sulfureux SO^2. Ce

Digitized by Google

gaz est introduit avec un excès d'air dans les chambres où les réactions suivantes ont lieu : l'acide azotique AzO^5, contenant 5 équivalents d'oxygène, en cède 1 à l'acide sulfureux, dont l'équivalent est aussitôt converti en acide sulfurique SO^3. Il reste de l'acide hypoazotique AzO^4 dont 2 équivalents mis en présence de l'eau se dédoublent en acide azotique hydraté recommençant la première réaction, et en acide azoteux AzO^3 ; 3 équivalents de celui-ci, sous l'influence de la vapeur d'eau, se dédoublent aussitôt en 1 équivalent d'acide azotique, réagissant comme la première fois sur l'acide sulfureux, plus 2 équivalents de bioxyde d'azote AzO^2, qui, en présence de l'air, passe immédiatement à l'état d'acide hypoazotique AzO^4, pour reproduire les réactions précitées.

De sorte que l'acide azotique, toujours régénéré par l'oxygène de l'air et sous l'influence de la vapeur d'eau, vient sans cesse offrir de l'oxygène à l'acide sulfureux qui s'en empare, et se transformant en acide sulfurique aussitôt précipité à l'état liquide (*).

Nous devons ajouter ici que les trois composés AzO^5, AzO^4 AzO^3, partout où ils sont en contact avec un excès de gaz sulfureux chaud et humide, cédant à celui-ci le troisième équivalent qui le transforme en acide sulfurique, et se réduisant eux-mêmes à l'état de bioxyde d'azote, on comprendra que ce dernier gaz, dès qu'il est en présence de l'oxygène de l'air, en reprenne 2 équivalents pour repasser à l'état d'acide hypoazotique, qui recommence son rôle. On se fera ainsi une idée des effets assez complexes qui, dans les *chambres*, changent continuellement le gaz acide sulfureux en une pluie d'acide sulfurique.

Ce n'est pourtant pas tout encore : une partie du bioxyde d'azote lui-même, en présence d'un excès d'acide sulfureux et d'eau, perdra 1 équivalent d'oxygène, qui entre dans la composition de 1 équivalent d'acide sulfurique; dès lors le bioxyde devenu protoxyde d'azote AzO, reste à l'état gazeux et devient nuisible, comme gaz inerte, car il ne prend plus part aux réactions.

Pour diminuer cette cause de perte, on doit entretenir con-

(*) Nous avons obtenu avec M. Cartier, dès 1818, dans notre fabrique, une production d'acide plus abondante en prolongeant les réactions entre les gaz et la vapeur d'eau dans une série de trois chambres qui augmentaient la surface des parois et déversaient de l'une dans l'autre l'acide sulfurique condensé à l'état liquide.

Digitized by Google

stamment un excès d'oxygène dans les chambres, et il faut que les gaz y soient toujours en mouvement, afin d'être sans cesse en présence de cet oxygène; ils doivent être, en outre, assez échauffés et humides pour former rapidement dans l'espace les divers composés d'où l'acide sulfurique se sépare en rencontrant de larges surfaces qui favorisent le dépôt et l'écoulement des gouttelettes de cet acide sulfurique suspendu dans les gaz.

Une autre cause de complication se manifeste dans les endroits où la vapeur d'eau manque : il se forme là un composé cristallin renfermant 1 équivalent d'acide azoteux et 2 équivalents d'acide sulfurique hydraté; à ce composé peuvent s'ajouter 1, 2 ou 3 équivalents d'acide ordinaire (*); enfin l'acide sulfurique formé dans les dernières chambres de l'appareil contient des composés azotiques que l'eau ou la vapeur font dégager, et que l'on peut utiliser de nouveau : de même, en effet, qu'en réagissant sur les cristaux des chambres, le contact de l'eau détermine la formation de l'acide azotique hydraté, de l'acide sulfurique et le dégagement du bioxyde d'azote; celui-ci, en présence de l'oxygène des gaz mélangés, produit de l'acide hypoazotique; aussi voit-on le gaz rutilant apparaître lorsqu'on verse de l'eau soit sur les cristaux, soit même dans l'acide sulfurique des dernières chambres.

Appareil dénitrificateur. — L'un des appareils employés, qui réalise ces conditions, est indiqué (pl. V) par une coupe verticale.

A représente l'un des fours où l'on brûle le soufre; le fond est formé de plaques en fonte à joints ou brides boulonnées, ou en tôle clouées à plats joints, à bords relevés de 8 à 10 centimètres tout autour de chacune de ces plaques (**). Le deuxième four à

(*) On le représente ainsi :

$$AzO^3 + 2\,(SO^3,HO) + 1,2 \text{ ou } 3\,(SO^3, HO).$$

On désigne quelquefois sous la dénomination d'acide *azoto-sulfurique* le composé S^2AzO^9 cristallisable en prismes droits rectangulaires correspondant à $2\,SO^3$, AzO^3.

(**) Dans plusieurs fabriques on avait disposé une chaudière, que devait échauffer la flamme du soufre; cette sorte de foyer fournissait la vapeur utile aux réactions; un générateur supplémentaire, chauffé par la houille, servait pendant les opérations ainsi que pendant les temps froids et secs. Les chances d'altérations et de fuites à la chaudière, chauffée par la flamme du soufre, enfin son faible pouvoir calorifique de combustion (2220, environ le tiers de celui du charbon, *voy.* p. 93), ont fait généralement renoncer à ce moyen d'économiser une partie du combustible ordinaire. On a remplacé la chaudière par une voûte en briques bien jointes telle qu'elle se trouve représentée planche V.

On a même disposé deux générateurs de vapeur, afin d'en avoir toujours

Digitized by Google

soufre, contigu au premier, est vu en élévation : il montre la porte à coulisse *a*, qui, plus ou moins élevée, donne à l'air un accès convenable; on l'ouvre entièrement pour charger toutes les heures le soufre et pour retirer les cendres.

A l'extrémité de chacun des deux fours, un gros tube en tôle B porte les gaz de la combustion dans une cheminée commune CD, dont la section de passage est égale à la somme des sections des deux tubes B, B (*).

Le gaz sulfureux, l'azote et l'oxygène libre, suivant la direction de la cheminée CDE, entrent dans la première petite chambre (dite *premier tambour en tête*) EE'. Une injection de vapeur, lancée par un étroit orifice, dans la même direction DE, concourt au tirage des fours, et favorise les réactions indiquées plus haut sur le liquide contenant de l'acide hypoazotique, qui coule au bas de la chambre. Le mélange gazeux, poussé par les produits successifs de la combustion du soufre, passe du premier tambour, par un tuyau E'', dans un *deuxième tambour* semblable E'''; là, il rencontre de l'acide azotique qui s'écoule continuellement, ou par intermittence, d'une série de vases en grès *f*, disposés à l'extérieur, dans des étagères en grès *g*, *g'*, où il tombe en cascades des plateaux supérieurs sur les trois ou quatre autres plateaux. Ainsi exposé par une grande surface au gaz sulfureux, l'acide azotique forme de l'acide sulfurique et de l'acide hypoazotique, puis donne lieu aux réactions précitées. Au lieu

---

un de rechange, prêt à fonctionner dès que le service de l'autre est interrompu; il en résulte que les réparations aux générateurs peuvent s'exécuter sans occasionner d'interruption dans les opérations des chambres. Afin de donner une vitesse suffisante aux jets de la vapeur introduite par des orifices étroits dans les chambres, les générateurs fonctionnent sous une pression de 3 et même 4 atmosphères. Cette vapeur doit fournir la quantité d'eau nécessaire pour obtenir l'acide de 50 à 54° et maintenir dans ces chambres la température de 55 à 60°, variable d'ailleurs de 50 à 70° en hiver et de 65 à 80° en été.

En tout cas on doit interposer entre le générateur et les tubes qui conduisent la vapeur d'eau dans les chambres, un vase intermédiaire en cuivre dont la vapeur ne sort qu'en soulevant une soupape; celle-ci se referme dès que la pression, diminuant dans la chaudière, pourrait occasionner une absorption qui introduirait des vapeurs acides capables d'attaquer la tôle.

Un robinet permet d'extraire du vase intermédiaire le liquide de condensation.

(*) Quelquefois, au lieu de deux fours à soufre, on en construit quatre, et même six, également accolés les uns aux autres, et dirigeant dans une cheminée commune, en fonte ou en tôle, les gaz de la combustion des quatre ou six fours à soufre. La surface totale des plateaux en tôle, à bords relevés, formant la sole de ces fours, représente 1 mètre carré par 100 kilogrammes de soufre, brûlés en vingt-quatre heures.

Digitized by Google

des quatre à huit étagères sur lesquelles coule l'acide azotique (de 28 à 36° Baumé), on emploie dans plusieurs fabriques soit de longues gouttières plates étagées, soit des séries de terrines également en grès et versant aussi de l'une dans l'autre : la figure 63 ci-dessous indique cette dernière disposition; on voit que les flacons pleins d'acide azotique commmuniquent entre eux par des siphons (*), et posés sur une tablette E versent l'acide par un tube de verre (en S et formant lut liquide) dans la première terrine D; à mesure que les terrines se remplissent, le trop-plein du liquide s'écoule de l'une à l'autre, de D en D′ et D″ : ce long parcours autour de la deuxième petite chambre expose l'acide azotique par une très-grande surface à l'action du gaz acide sulfureux mêlé de vapeur d'eau arrivant par le tube A pour se répandre dans l'espace C, puis passer par le tube E′ dans la grande chambre : ce gaz sulfureux réagissant sur l'acide azotique, en dégage continuellement des vapeurs rutilantes et se convertit lui-même en acide sulfurique; arrivant en cet état sur le fond en plomb, dont l'épaisseur est double (environ 6 millimètres), le métal n'est que très-peu attaqué, tandis qu'il serait très-promptement oxydé et dissous s'il recevait directement le contact de l'acide azotique (**).

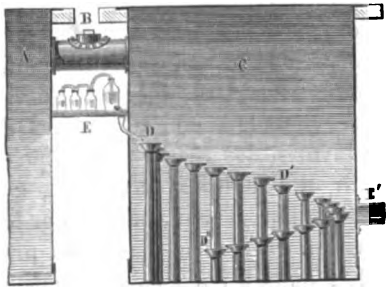


Fig. 63.

L'acide sulfurique coule par un petit tube en plomb *e′ e* dans le premier tambour, où l'acide sulfureux et la vapeur d'eau transforment les acides azotique et hypoazotique, entraînés par

(*) Ces quatre vases ou bombonnes en grès doivent avoir les mêmes dimensions; la communication établie entre eux par des siphons représente une capacité totale quadruple qu'il serait difficile de se procurer avec un seul vase. Celui-ci d'ailleurs exposerait à plus de dangers par des chocs accidentels.

(**) Dans plusieurs fabriques on emploie, au lieu d'acide azotique liquide, les mélanges d'azotate de soude ou d'azotate de potasse et d'acide sulfurique qui dégagent l'acide azotique.

Ces mélanges sont disposés à l'intérieur du four à combustion, A, pl. VIII, soit dans des marmites en fonte *d″ d″* (fig. 1), que l'on fait glisser à volonté sur des traverses en fer au-dessus de la flamme du soufre, soit dans des espèces de tiroirs en tôle supportés de chaque côté du four sur un massif en briques et glissant sur deux barres de fer qui maintiennent chaque massif. Chacun de ces tiroirs reçoit latéralement la chaleur de la flamme du soufre;

Digitized by Google

le liquide, en acide azoteux et bioxyde d'azote qui se dégage, redevient acide hypoazotique, et se joint aux gaz qui cheminent vers le tambour E'''; ils passent par un tube E⁴ dans la *grande chambre* FF, dont les deux bouts seulement sont dessinés sur la planche. Un jet de vapeur en E⁴ dans l'axe du tube appelle les gaz, les fait tourbillonner, et détermine les réactions. Trois autres jets semblables, *h*, *h'*, *h''*, dirigés de bas en haut, produisent des effets analogues. Les gaz échappés aux réactions passent, par le tube G, G', de la partie inférieure de cette chambre FF à la partie supérieure d'une quatrième chambre, dite *troisième tambour* H. Des jets de vapeur sont disposés en G' et *h'''*, dans les mêmes vues que les précédents.

Les gaz et vapeurs qui restent encore descendent du tambour H par un tube H'H'' dans un réservoir clos à compartiments MM, où ils circulent, déposant les vapeurs condensables. Vers l'extrémité de ce réservoir, un tuyau H''' les conduit à la partie supérieure du *quatrième tambour* H⁴. De cette petite chambre, qui ne reçoit pas de vapeur d'eau, ils passent encore dans un réservoir condensateur M'M', d'où ils sortent pour se rendre dans une dernière cheminée JK, à l'extrémité de laquelle ils se répandent dans l'atmosphère.

Un petit tambour J, interposé sur le trajet du tube en plomb formant la cheminée, sert de régulateur pour le tirage. A cet effet, un diaphragme horizontal sépare en deux le tambour; dans ce diaphragme sont pratiqués des trous de 3 ou 4 centimètres de diamètre, en nombre suffisant (50 ou 100, par exemple) pour que la somme des sections de passage par ces ouvertures soit au moins égale à la section de passage dans le tube formant la cheminée.

On comprend que lorsque tous les trous sont ouverts le tirage

---

d'ailleurs, la température même s'équilibre entre la masse du tiroir et le four; elle suffit pour favoriser la décomposition de l'azotate, 1 équivalent par 2 équivalents d'acide sulfurique à 54°, et le dégagement de l'acide azotique à l'état de vapeur ou sous la forme des composés de l'azote qu'engendrent les réactions de l'acide sulfureux, de la vapeur d'eau et de l'air sur l'acide azotique.

Lorsque la décomposition est terminée, on tire au dehors le vase en tôle, on le retourne pour faire tomber le sulfate de soude ou de potasse, on recharge le tiroir et on le replace. Nous devons faire remarquer que cette méthode présente un double inconvénient : la température parfois trop élevée occasionne la décomposition de l'acide azotique en oxygène et acide hypoazotique dont la réaction est moins énergique. En outre, les vapeurs de ces deux acides entraînant de l'acide sulfurique attaquent beaucoup plus les tuyaux de fonte et de tôle que l'acide sulfureux.

Digitized by Google

a lieu comme s'il n'y avait pas de diaphragme; que, d'un autre côté, chacun des trous pouvant être fermé au moyen d'un petit obturateur en plomb, on diminue à volonté le passage : car chaque obturateur posé sur un trou rétrécit de un ou de deux centièmes la section totale.

La manœuvre s'exécute d'ailleurs sans peine au moyen d'une baie pratiquée sur le tambour, au-dessus du diaphragme, et que l'on ferme par une porte en bois, doublée de plomb, en interposant un lut de glaise.

Condensation du gaz acide hypoazotique.—L'appareil que nous venons de décrire a été perfectionné par une addition due à Gay-Lussac, et qui a pour but de reprendre aux gaz l'acide hypoazotique qu'ils entraînent dans l'atmosphère. On y parvient en mettant les gaz, avant leur sortie, en contact avec de l'acide sulfurique concentré, à 62 ou 64° : ce liquide laisse échapper l'azote et l'oxygène, mais il absorbe jusqu'à 3 $\frac{1}{2}$ pour 100 de son poids de gaz hypoazotique, et l'on peut réintroduire ce dernier dans les chambres, en exposant l'acide sulfurique qui le contient à l'action de la vapeur d'eau et de l'acide sulfureux, qui le font dégager, prêt à réagir de nouveau.

Voici comment on réalise ces effets. Les gaz, après avoir circulé dans le dernier condensateur M'Ṁ', où leur humidité se dépose(*), passent par un tube dans une colonne en plomb J' *j*, remplie de coke; près de l'extrémité supérieure de cette sorte de large cheminée est disposé un petit vase *l* en forme de trémie à bascule supportée par un axe également en fer, enveloppé de plomb; cette sorte de trémie est séparée en deux capacités par un diaphragme : les deux capacités reçoivent alternativement l'acide sulfurique, à 62 ou 64°, que laisse couler un robinet adapté au petit réservoir à niveau constant *n*. Dès qu'une des capacités est remplie, le poids de l'acide ayant déplacé le centre de gravité, la trémie bascule, s'appuie sur une deuxième traverse et répand sur le coke l'acide qu'elle contenait; l'autre capacité se trouve alors sous le jet, se remplit à son tour, et lorsqu'elle est pleine, bascule dans le sens contraire.

Ainsi la masse du coke reçoit par jets alternatifs l'acide sulfurique qui s'écoule de haut en bas en mouillant cette substance

(*) Cet effet de déshydratation peut être rendu plus complet en dirigeant ensuite les gaz dans un long caniveau couvert, en plomb, ou coule en sens contraire de l'acide sulfurique à 60 ou 62°.

Digitized by Google

spongieuse et offrant une très-grande surface à l'action de l'acide sur le gaz hypoazotique; les gaz ne contenant plus que des vapeurs incondensables, c'est-à-dire l'azote, le protoxyde d'azote et l'oxygène, entraînant des traces d'acide hypoazotique, sortent continuellement par la cheminée O qui surmonte la colonne. Ils constituent, en quelque sorte, un résidu gazéiforme inutile au fabricant, tandis que l'acide sulfurique qui filtre sur le coke et descend dans un réservoir J″ ramène avec lui le gaz acide hypoazotique qu'il a absorbé et retenu au passage.

Afin de profiter de cet acide pour les opérations ultérieures, il suffit de faire remonter (à l'aide d'un monte-jus et d'air refoulé) dans un réservoir *p* l'acide sulfurique qui l'a absorbé, puis de laisser écouler cet acide à l'aide d'un vase à niveau constant sur des tablettes en plomb disposées en cascades dans une petite chambre, comme on le voit sur la figure; l'écoulement a lieu par intermittences à l'aide d'une trémie à bascule *q'*, semblable à la première *l* décrite ci-dessus (*).

Les gaz de la combustion du soufre sont introduits par le tube CC′, commun aux deux fours; un premier jet de vapeur en C″ les pousse dans la direction sinueuse et ascendante indiquée par les flèches; l'influence de cette vapeur et de la température dégage une partie de l'acide hypoazotique et aide la réaction de l'acide sulfureux, qui passe à l'état d'acide sulfurique. Celui-ci coule spontanément jusque dans le premier tambour, dégageant du bioxyde d'azote, lequel, en présence de l'oxygène de l'air, redevient acide hypoazotique, puis, entrant pêle-mêle dans les chambres avec les autres gaz, concourt de nouveau à la produc-

(*) Dans plusieurs fabriques on a supprimé ce coffre et les tablettes en plomb. On y a substitué une colonne creuse verticale, formée de 3 à 6 tronçons en lave ou grès dur, ayant 33 à 50c de diamètre intérieur. Toute la cavité cylindrique est remplie de tessons de tourilles en grès, laissant entre eux de larges interstices.

Cette colonne est construite près du gros tube vertical (conduisant aux chambres les gaz de la combustion du soufre) avec lequel elle communique près de la partie supérieure par un tube recourbé en poterie, qui s'adapte à un ajutage en plomb.

Un monte-jus porte l'acide chargé des produits nitreux à un réservoir qui déverse graduellement cet acide sur le haut de la masse de tessons, tandis qu'une injection constante de vapeur d'eau au bas de la colonne, s'élevant au travers de la même masse, dégage l'acide hypoazotique et l'entraîne dans les chambres. Quant à l'acide sulfurique ainsi purifié qui s'écoule au bas de la colonne sur une lame de plomb à bords relevés, il est dirigé par un tube en plomb vers le bas (c'est-à-dire sur le fond de la grande chambre).

Digitized by Google

tion de l'acide sulfurique par les réactions diverses que nous avons décrites page 267. C'est ainsi que, ramenant chaque jour dans les chambres une partie des produits azotiques qu'on laissait perdre naguère, on évite au voisinage les inconvénients des vapeurs rutilantes, insalubres, et que l'on économise environ les $\frac{2}{3}$ de l'acide azotique ou de l'azotate de soude ou de potasse consommés autrefois dans cette fabrication.

5. Nouveaux appareils de condensation.

On a, dans plusieurs fabriques, remplacé la colonne en plomb remplie de coke, la cascade en tête de l'appareil, ainsi que les deux vases à niveaux constants qui les alimentent, par une disposition plus simple et moins dispendieuse de premier établissement.

La planche VII (fig. 1 et 2) représente cette disposition. On voit que dans la dernière chambre H^4 où l'on n'introduit pas de vapeur, les gaz descendent par le tuyau I dans le réfrigérant J, où ils circulent de J en J', se débarrassant d'une grande partie des produits condensables. Arrivés au tube J' ils remontent dans un double coude en grès K; puis ils passent successivement par des tubes semblables dans toutes les bombonnes L, L', L'' des trois séries avant de se rendre dans la cheminée M, dont le tirage forme un appel dans tout l'appareil (*).

On modère à volonté cet appel au moyen d'un petit coffre en plomb N dans lequel passent les gaz non condensés : or, le passage dans ce coffre est réglé au moyen du diaphragme O dans lequel on a pratiqué une centaine de trous; on conçoit que tous les trous ouverts correspondent au maximum de section de passage et qu'en bouchant par des petits godets renversés (*voy.* le détail, fig. 3) un plus ou moins grand nombre de ces trous, on diminue autant qu'on le désire le passage, et qu'ainsi on modère à volonté l'appel, c'est-à-dire le tirage.

Toutes les bombonnes sont, au tiers de leur capacité, remplies

(*) Afin d'obtenir une section de passage suffisante, on dispose pour les grands appareils deux ou trois rangées de bombonnes; en tout cas, un manchon en verre interposé sur le trajet du tube en plomb qui conduit les gaz de la dernière chambre à la première bombonne, laisse voir la couleur de ces gaz qui doit toujours être jaune orangée. L'absence de coloration ou la couleur trop faible indiquerait un manque de composé nitreux ou de vapeur d'eau dans les chambres.

Digitized by Google

d'acide sulfurique à 60 ou 62°; chaque jour on retire d'heure en heure successivement, de la première rangée, l'acide chargé de gaz hypoazotique pour le faire verser dans le tambour en tête de l'appareil : à mesure qu'une bombonne est vidée on remplace l'acide par celui de la bombonne, vis-à-vis de la deuxième rangée, celui-ci par l'acide de la bombonne correspondante de la troisième qu'on remplit à son tour d'acide à 60 ou 62°.

Cette manœuvre graduellement opérée en 24 heures peut être faite par un seul homme à l'aide des ustensiles usuels; on la facilite en laissant fixé sur chaque bombonne un entonnoir à douille plongeant dans l'acide (fig. 6, pl. VII).

En définitive, l'opération étant en marche depuis plusieurs jours, on voit que tout l'acide tiré de l'appareil pour être remis dans la deuxième chambre en tête a séjourné dans les trois rangées en somme trois jours exposé au courant de gaz (*).

Les gaz non absorbés qui arrivent à la cheminée M sont composés d'azote, d'oxygène, de protoxyde d'azote, et de traces si faibles d'acide hypoazotique, qu'ils sont d'une complète innocuité pour le voisinage.

On simplifie également la manœuvre de la distribution journalière, dans la deuxième chambre en tête, de l'acide sulfurique chargé des vapeurs hypoazotiques, en versant cet acide dans des vases semblables à ceux qui servent à distribuer l'acide azotique, et qui de même aussi le répandent sur des étagères en grès semblables à celles indiquées en *g* (pl. V).

La figure 6 (pl. VII) montre par une coupe le détail d'une bombonne munie d'un tube plongeur *p* que surmonte un entonnoir *q*; c'est par cet entonnoir que l'on introduit à volonté l'acide dans chacune des bombonnes, et c'est à l'aide du robinet *r* que l'on soutire l'acide. On voit (fig. 7) la coupe des deux tubulures dans lesquelles s'ajustent aisément les tubes de communication d'une bombonne à l'autre. La figure 8 indique la construction d'une bombonne cylindrique. Enfin la figure 9, sur la

(*) Lorsque l'on veut condenser l'acide sulfurique directement et l'acide hypoazotique en le transformant en partie en acide azotique par le concours simultané de l'air et de la vapeur d'eau, on dispose quatre ou cinq bombonnes dans la série, de façon à ce qu'elles reçoivent de haut en bas, par un tube effilé introduit dans la tubulure placée au sommet, une injection de vapeur d'eau.

Le mélange des acides sulfurique, azotique et hypoazotique recueilli est versé en tête de l'appareil, où sa dénitrification s'effectue comme nous l'indiquons plus loin.

Digitized by Google

même planche, montre, par des dimensions augmentées, la structure des robinets en grès.

On peut rendre le renouvellement de l'acide spontané d'une bombonne à l'autre en les mettant toutes en communication, comme on le voit (fig. 64, sur deux bombonnes A, A), au moyen de tubulures latérales *e*, *e*, *e*, dans lesquelles l'acide se maintient à 2 ou 3 centimètres au-dessus des bouts d'un siphon *f* en verre; la communication ainsi établie, il suffit de verser l'acide dans la dernière bombonne, près de la cheminée, et de tirer de la première, rapprochée de la chambre, l'acide chargé des vapeurs hypoazotiques; les vapeurs et gaz circulent d'ailleurs librement en passant par les larges tubes en grès C, C, adaptés aux tubulures B, B.

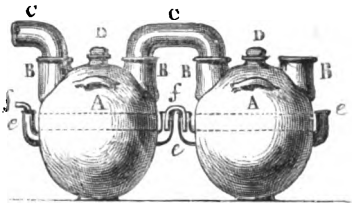


Fig. 64.

On peut rendre plus directes les relations des chambres en plomb, soit entre elles, soit avec les autres parties de l'appareil, en disposant les choses de façon à rapprocher l'une de l'autre les extrémités de cet appareil qui exigent le plus de soins et de surveillance; c'est ce qu'indique la figure 65 ci-dessous, représentant un plan d'ensemble horizontal.

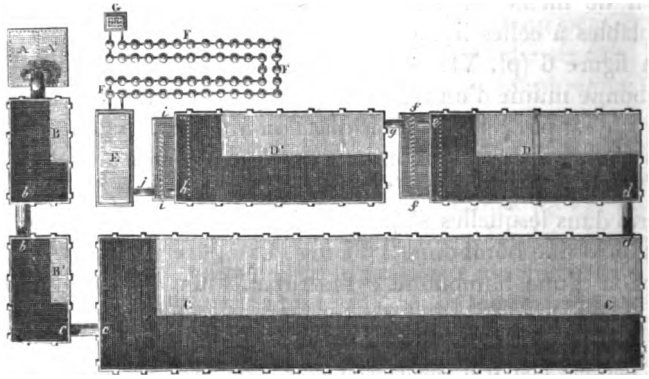


Fig. 65.

AA', fours à brûler le soufre, dont les deux plaques ont chacune 2 mètres de long et 4 mètres de large (surface totale, 8 mètres carrés).

Un tuyau de 70 à 80 centimètres de diamètre conduit les

Digitized by Google

gaz de la combustion et l'air en excès dans la première petite chambre ou *premier tambour en tête*.

B, premier tambour, dont les dimensions sont : longueur 7 mètres, largeur 4 mètres, hauteur 5 mètres; il reçoit l'acide écoulé du deuxième tambour, et le dirige dans la grande chambre.

B', deuxième tambour, ayant les mêmes dimensions que le précédent, et recevant les gaz qui s'en échappent par le tube *b*, dont le diamètre est de 60 à 66 centimètres.

C, C, grande chambre dont le fond, plus bas que le fond des autres (*tambours* en tête et en queue), peut recevoir le liquide condensé dans les 4 petites chambres. Cette grande chambre a 36 mètres de long, 9 mètres de large et 6 mètres de hauteur.

D, troisième chambre ou premier tambour en queue, ayant 14 mètres de long, 6 mètres de large, 5 mètres de haut; *ff*, bassin clos, sous-jacent (MM de la planche V), où se dépose une partie des vapeurs condensées (*).

D', quatrième chambre ou deuxième tambour en queue. Ses dimensions sont égales à celles de la chambre D. Cette chambre ne reçoit pas d'injection de vapeur, et la condensation s'y achève dans un récipient sous-jacent *i*, *i* (M'M', pl. V).

F F, double série de bombonnes disposées à peu près comme dans la planche VII ou communiquant de l'une à l'autre (fig. 20, page précédente [**]), destinées à condenser dans l'acide sulfurique à 60° les vapeurs d'acide hypoazotique que le courant gazeux entraîne.

G, caisse à diaphragme percé de trous pour régler le tirage.

Un des principaux effets utiles du nombre de tambours, chambres et autres capacités, dans lesquels les gaz et vapeurs circulent, consiste à présenter aux vapeurs globulaires de grandes

---

(*) D'après les dimensions, on voit que les 2 premiers tambours ou petites chambres en tête ont une capacité totale de..... 280$^{m.c.}$
La grande chambre présente une capacité de..... 1944
Les deux dernières chambres ont ensemble une capacité de..... 840
La capacité totale des 5 chambres est donc égale à..... 3064$^{m.c.}$

Elles reçoivent les produits gazeux résultant de la combustion de 1500 à 1600 kilogr. de soufre en 24 heures.

(**) Afin d'éviter les accidents qui peuvent résulter de la casse d'un siphon entre deux bombonnes, on préfère en général établir la communication directe à l'aide de manchons en grès entrant dans les deux tubulures et entés avec un des deux manchons en caoutchouc ou un lut de goudron et briques pulvérisées (fig. 7, pl. VII).

Digitized by Google

surfaces de contact qui les condensent; on peut obtenir parfois économiquement de semblables ou même de plus grands effets en faisant usage d'une seule chambre ou de deux au plus : la planche VIII montre une disposition de ce genre (fig. 1).

A, four à brûler le soufre; la porte *a* sous la plaque sert à laisser circuler l'air lorsque la température trop élevée dans le four pourrait faire sublimer une partie du soufre; *b*, porte à coulisses sous laquelle entre l'air atmosphérique utile à la combustion du soufre et aux réactions dans les chambres; *c*, porte que l'on ouvre pour introduire sur des barres de fer les petites chaudières chargées d'azotate de soude ou de potasse et d'acide sulfurique qui doivent fournir l'acide azotique à l'aide de la chaleur développée pendant la combustion du soufre, on retire par la même porte les chaudières dès que la réaction terminée n'y laisse plus que du sulfate de soude ou de potasse.

B, tuyau en fonte adapté au tube C en plomb conduisant les gaz dans les chambres. DEFGHIJKL, cloisons formées de barres en fer enveloppées de plomb qui soutiennent le ciel de la chambre et à l'aide d'agrafes en plomb portent des vitres ou lames de glace disposées comme l'indique la figure 2. Ces cloisons, alternativement plus courtes que la largeur de la chambre, facilitent la circulation en zigzag des gaz et vapeurs, allongent le parcours et facilitent par la très-grande surface qu'elles présentent la condensation des vapeurs globulaires d'acide, ainsi que les réactions précitées des vapeurs sur les liquides, elles conservent mieux que les parois des chambres la température utile à ces réactions. Des injections de vapeur d'eau indiquées en *d*, *e*, *f*, *g*, *h*, *i*, favorisent également ces réactions. Un tube MN établit la communication entre cette chambre et une deuxième moins grande où de semblables dispositions facilitent les réactions. O, P, cloisons vitrées; *j*, injection de vapeur; un tube QR conduit les gaz et vapeurs dans un tambour réfrigérant, et un tube S dirige les derniers produits gazeux vers l'un des appareils condensateurs décrits plus haut (*).

(*) Dans quelques fabriques récemment installées, l'appareil se réduit à une seule chambre très-grande (ayant jusqu'à 3000 et 4000 mètres cubes de capacité); les réactions entre les gaz étant plus prolongées, les résultats sont au moins aussi favorables. Cependant en ajoutant une 2e grande chambre séparée en deux capacités par une cloison et déversant dans la première chambre l'acide condensé, tandis que les gaz parcourent une direction inverse, on a obtenu de meilleurs résultats encore. On voit que cette disposition se rapproche

Digitized by Google

Voici les bases sur lesquelles on peut établir, soit par le calcul, soit par des essais analytiques, les quantités en volume et en poids d'air à faire entrer dans le four et les chambres pour brûler le soufre et suffire aux réactions suivantes :

1 kilogr. de soufre exige, pour brûler en se convertissant en acide sulfureux (SO^2), 1 kilogr. d'oxygène ; puis, en outre, $0^k,5$ pour passer à l'état d'acide sulfurique (SO^3) ; l'excès d'oxygène utile partout où les réactions précitées se passent est égal, d'après l'expérience, à 0,6 (*), non compris ce que peut fournir 1 équivalent emprunté à l'acide azotique : c'est donc en totalité $1^k + 0,500 + 0,600 = 2^k,1$ d'oxygène que doit fournir l'air introduit pour chaque kilogr. de soufre à brûler.

Or, à la température 0°, sous la pression de 76 centimètres, 1 mètre cube d'air contenant 210 litres d'oxygène, dont le poids est d'environ $0^k,300$ grammes, on voit que 7 mètres cubes d'air représenteront les $2^k,100$ d'oxygène.

On arrive approximativement aux mêmes résultats en constatant, par un simple essai eudiométrique, que l'air à l'entrée des chambres contient 0,12 d'oxygène libre, et en retient encore 0,05 à sa sortie de la dernière chambre.

La quantité de vapeur d'eau à injecter est également facile à calculer ainsi qu'il suit :

1 équivalent de soufre = 200 doit donner 1 équivalent d'acide = 500, plus 1 équivalent d'eau 112,5 = 612,5 ou 625 d'acide du commerce à 66° représenté dans les chambres par 936 d'acide à 50° formé, en absorbant 312 + 125 ou 437 d'eau en totalité.

200 soufre : 437 eau :: 1 kilogr. : 2,185.

C'est donc par chaque kilogr. de soufre brûlé $2^k,185$ d'eau, qu'il faut injecter en vapeur dans les chambres. En comptant les déperditions probables, on doit pouvoir disposer de $2^k,5$ à 3 kilogrammes de vapeur par chaque kilogr. de soufre (indépendamment de la vapeur que les générateurs doivent fournir pour la force motrice).

---

beaucoup de celle que nous avions adoptée en 1818 (*voy.* p. 209). Enfin on a généralement supprimé les cloisons multiples en lames de plomb pleines ou vitrées, bien qu'elles aidassent à la condensation de l'acide sulfurique, mais parce que, dispendieuses de premier établissement, elles occasionnaient des fuites et des réparations trop fréquentes.

(*) Afin de diminuer la quantité de gaz inerte on réduit souvent l'excès d'oxygène à 0,4 au lieu de 0,6.

Digitized by Google

Cette vapeur devant entrer dans les chambres avec une grande vitesse poussée par une pression de 3 atmosphères (dans le générateur), il faut que les orifices de sortie soient assez étroits; afin d'éviter qu'ils ne s'élargissent, comme cela a lieu en les perçant dans les parois des tubes en plomb, on garnit quelquefois l'extrémité de ces tubes avec des ajutages en platine.

L'acide sulfurique arrivé des différentes parties de l'appareil dans la grande chambre, a une densité que représentent 52 à 54° de l'aréomètre Baumé. Pour bien diriger toute l'opération, il est utile de connaître à tout instant le degré de l'acide qui se forme dans les chambres. On y parvient en soudant en différents endroits sur les parois verticales intérieures des lames de plomb formant gouttières AA′ (fig. 66 et 67). L'acide qui se condense

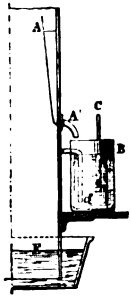


Fig. 66.

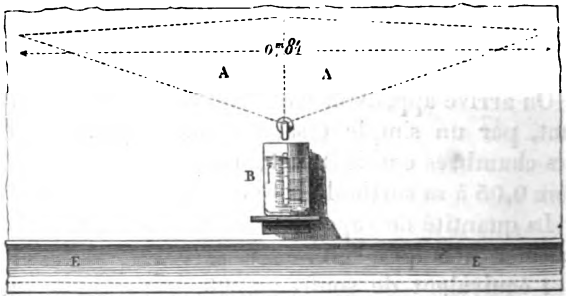


Fig. 67.

et coule sur ces parois arrive continuellement dans les gouttières, s'écoule au dehors par un petit tube A″ plongeant dans une éprouvette B, où un aréomètre *c* flotte constamment et indique le degré; l'excès de liquide s'écoule et rentre dans la chambre par un petit tube trop-plein *d* en plomb. On constate aussi la température en divers points à l'aide de thermomètres à tige courbe dont la boule pénètre à l'intérieur de la chambre par une petite ouverture lutée.

On peut employer directement l'acide tel qu'il sort des chambres (à 53 ou 54°) pour la décomposition du sel dans des fours décrits plus loin, ainsi que pour la fabrication de l'acide stéarique, lorsque ces opérations se pratiquent dans les fabriques d'acide sulfurique ou dans leur voisinage.

Les divers autres usages de l'acide sulfurique exigent un plus haut degré de concentration que l'on obtient à l'aide des deux procédés suivants.

Digitized by Google

6. Concentration.

Concentration dans le platine. — L'appareil généralement en usage pour opérer cette concentration est représenté planche VI : il se compose de deux chaudières en plomb A, B, soutenues par des plaques en fonte et chauffées par la flamme perdue d'un foyer C dont l'action première met en ébullition l'acide qui s'écoule, déjà rapproché à 60° par la deuxième chaudière B.

La chaudière D, dans laquelle cette ébullition a lieu, est en platine, métal à peine fusible à 1900° (température bien plus élevée que celle de 325°, où l'acide concentré peut bouillir) et inattaquable par l'acide sulfurique pur (*).

Voici comment on dirige toute cette opération.

L'acide sulfurique arrive des chambres par un tube en plomb qui le verse jusqu'à un trop-plein dans la première chaudière A. Afin d'épurer l'acide au commencement de sa concentration, on fait circuler de l'acide sulfureux entre un couvercle *aa'*, sorte de cloche dont les parois verticales plongent, et la superficie du liquide ; des diaphragmes ou lames en plomb verticales soutiennent le couvercle et forcent le gaz sulfureux à suivre une route sinueuse qui multiplie les points de contact.

L'acide sulfureux est emprunté au four à combustion A (pl. V) par un tube adapté, de l'autre bout *a* (pl. VI), au couvercle ; un autre tube semblable adapté à l'autre extrémité *a'* s'élève jusqu'au haut de la cheminée CD (en fonte, conduisant les gaz du four à soufre au manchon en plomb adapté à la première petite chambre). L'embouchure *x* de ce gros tube (pl. V) est munie dans son axe d'un tube étroit (ayant 3 centimètres de diamètre), percé d'un trou de 3 millimètres, par lequel sort un jet de vapeur dirigé dans le sens du prolongement de l'axe et sous une pression assez forte (d'environ deux atmosphères) pour produire en arrière une aspiration efficace dans le tube *a'*; cette aspiration entraîne et fait circuler les gaz sulfureux, hypoazotique, etc., dans la chaudière.

Le gaz acide sulfureux, réagissant à l'aide de la chaleur sur les acides azotique et hypoazotique, forme de l'acide sulfurique, et

(*) Parfois l'acide azotique qui provient d'un salpêtre contenant du sel marin, introduit du chlore dans l'acide sulfurique, et celui-ci, dans ce cas, attaque le platine.

Digitized by Google

l'excès passe dans les chambres entraînant le bioxyde d'azote et l'acide hypoazotique ainsi formés : il en résulte, en définitive, l'économie d'une partie des produits azotiques et une première épuration de l'acide sulfurique. Ainsi la concentration et l'épuration commencent dans la première chaudière A; un trop-plein conduit l'acide dans la deuxième chaudière B ouverte (*), et l'acide qui s'y concentre est versé au moyen d'un siphon *c* dont la branche extérieure est immergée dans une éprouvette à bec *d*; celle-ci, suivant qu'on l'abaisse ou qu'on la relève, fait varier le niveau d'écoulement et les quantités écoulées, ou arrête tout écoulement du liquide : c'est donc une sorte de robinet sans frottement, qui n'exige pas d'ajustement, et ne présente aucune difficulté d'exécution.

C'est ainsi que l'on peut verser dans la chaudière D appelée le *vase en platine* des quantités, variables à volonté, d'acide sulfurique puisé dans la deuxième chaudière en plomb, où il s'est rapproché jusqu'à 60° environ.

On peut amener à 56° l'acide qui sort à 53 ou 54° des chambres et en même temps lui enlever en grande partie les composés azotiques (condensés dans l'appareil pl. VII) par une disposition très-simple, indiquée figures 68 et 69. On fait arriver l'acide de la grande chambre, par un tube *a*, dans une large chaudière plate en plomb *b*, *b* (fig. 69) encastrée dans une forte maçonnerie de briques compactes *ccc*; cet acide se dirige lentement, autour d'un diaphragme *dd*, vers le tube *e*, qui le conduit aux chaudières à la suite du vase en platine.

Dans ce parcours l'acide des chambres est exposé sur une

(*) Dans cette chaudière on doit ajouter $\frac{1}{2}$ à 1 millième de sulfate d'ammoniaque réactif indiqué par M. Pelouze, pour achever de *détruire* les composés azotiques nuisibles dans la plupart des applications de l'acide sulfurique et qui d'ailleurs attaquent sensiblement le platine.

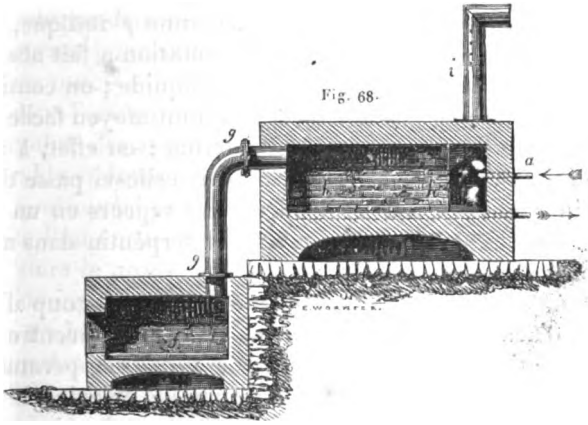
Voici comment on explique cette épuration : 1 équivalent d'acide sulfurique contenant 1 équivalent d'acide azoteux, plus 1 équivalent de sulfate d'ammoniaque, donnent 2 équivalents d'acide sulfurique et 3 équivalents d'eau, plus 2 équivalents d'azote qui se dégagent.

$$(SO^3,HO + AzO^3) + (AzH^3,SO^3,HO) = 2(SO^3,HO + 3HO + 2Az).$$

Il ne reste donc que de l'acide sulfurique et de l'eau, tout l'azote s'étant dégagé. Un essai préliminaire détermine la proportion minimum de sulfate d'ammoniaque à employer pour éliminer tout composé azotique, ce que l'on constate lorsque l'acide sulfurique ne décolore plus, soit l'indigo, soit l'hypermanganate de potasse en solution, ou lorsqu'il ne donne plus une coloration rouge avec le protosulfate de fer.

Digitized by Google

grande surface à l'action des gaz sulfureux et atmosphérique provenant de la combustion du soufre dans le four *f*. Ces gaz ar-



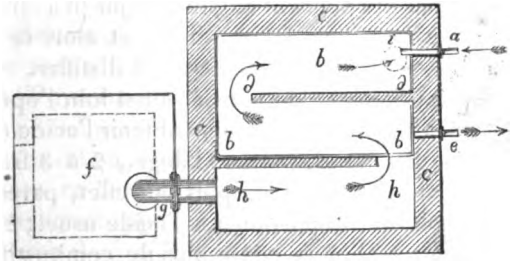


Fig. 69.

rivent, en effet, par le tuyau de fonte *gg*, d'abord dans une première case en maçonnerie *hh*, où peuvent se condenser une partie des vapeurs du soufre non brûlé; ces gaz suivent les directions indiquées par les flèches et se rendent dans le tube ascendant *i*, qui les lance dans le premier tambour en tête de l'appareil des chambres (pl. V, EE').

On voit que les gaz chargés d'acide sulfureux de la combustion passent sur l'acide contenu dans la chaudière *bb*, et qu'en raison de leur température élevée, ils déterminent une évaporation qui leur fournit de la vapeur d'eau utile à l'action de l'acide sulfureux sur les composés azotiques, contenus soit dans l'acide sulfurique qui s'épure en se concentrant avant d'arriver au tube *e*, soit dans les chambres vers lesquelles ces gaz sont conduits par le tube *i*.

Digitized by Google

La dernière concentration de l'acide sulfurique s'opère dans l'appareil en platine d'une manière intermittente ou continue. Dans le premier cas on remplit le vase D (pl. VI) aux trois quarts de sa capacité, ce que le flotteur en platine *f* indique, et l'on remplit une deuxième fois, lorsque l'ébullition a fait abaisser le niveau des 0,2 environ de la hauteur du liquide ; on continue de faire bouillir en activant le feu, et l'on a un moyen facile de reconnaître que l'opération est à son terme : en effet, à mesure que l'ébullition entraîne l'eau en vapeur, celle-ci passe dans un serpentin *e* qui refroidit et condense ces vapeurs en un liquide acide, celui-ci s'écoule à l'extrémité du serpentin dans un petit réservoir en plomb.

Le liquide ainsi distillé contient d'abord beaucoup d'eau et très-peu d'acide ; mais, à mesure que l'acide se concentre dans le vase en platine, l'ébullition s'effectue à une température plus haute qui vaporise une plus grande quantité d'acide, le liquide sortant du serpentin en devient graduellement plus chargé, tellement que sa densité pourrait augmenter jusqu'à être égale à celle de l'acide bouillant dans la chaudière, et alors ce serait l'acide sulfurique lui-même qui commencerait à distiller.

Il n'est pas nécessaire de pousser aussi loin l'opération, et on ne le fait qu'accidentellement pour obtenir l'acide dit *extra-concentré* (*), que l'on vend, par 100 kilogr., 2 à 3 francs plus cher que l'acide ordinaire. Il coûte plus, en effet, parce que 1° il est obtenu en moindre proportion que l'acide usuel ; 2° parce que la distillation plus prolongée coûte plus de combustible, et que la haute température (vers la fin 325° C.) rend plus grande l'altération qu'occasionne le refroidissement, lorsqu'après avoir extrait l'acide on remplit le vase avec le liquide beaucoup moins chaud de la chaudière en plomb : en effet, ce refroidissement fait contracter les parois en platine et détermine des déchirures au bout d'un certain nombre d'opérations.

Tels sont les motifs pour lesquels les fabricants arrêtent la concentration dès que le liquide sort du serpentin chargé d'acide au point de marquer 45° à l'aréomètre Baumé. L'acide qui reste alors dans le vase marque à l'aréomètre 66° : ce devrait être le

(*) On ne pourrait toutefois obtenir l'acide à un seul équivalent d'eau très-exactement qu'en ajoutant à l'acide concentré quelques centièmes d'acide sulfurique anhydre ou de l'acide de Nordhausen, dont la composition et la préparation sont indiquées plus loin.

Digitized by Google

degré correspondant au maximum de la concentration que l'on puisse obtenir ainsi, et cependant la concentration n'est pas arrivée à ce terme. L'anomalie apparente tient à ce que l'acide commercial, obtenu dans les conditions que nous venons d'indiquer, sert lui-même pour marquer le terme 66° de la graduation des aréomètres usuels.

C'est donc l'acide préparé dans ces conditions qui sert au plus grand nombre des applications ci-après décrites.

On rend la concentration plus économique en l'opérant d'une manière continue : l'acide est continuellement versé dans le vase, tandis que l'on en tire sans interruption l'acide qui s'écoule du siphon ; alors le produit ne peut guère marquer plus de 65° et contenir moins de 1 équivalent et $\frac{1}{5}$ d'eau ; en opérant de cette manière, on concentre environ moitié plus d'acide et l'on ménage beaucoup le vase en platine, car l'acide conservant dans la chaudière le même niveau, et se trouvant graduellement renouvelé, la température se maintient sans variations notables.

Pour constater que l'acide n'est pas au terme pratique le plus élevé de concentration, on pourrait en faire bouillir un échantillon dans une cornue en verre (chauffée autour de ses parois latérales par un foyer circulaire) de façon à distiller 0,1 du volume : alors on vérifie le degré du liquide distillé. On conçoit que l'eau restée avant qu'on eût atteint le maximum de concentration serait dans ce dernier liquide, et que son degré plus ou moins faible indiquerait approximativement les proportions d'eau en dehors de l'équivalent d'acide à 66°.

Quant à l'acide *extra-concentré*, on l'emploie plus particulièrement pour opérer la dissolution de l'indigo, et dans ce cas même on le remplace quelquefois par l'acide *sulfurique fumant*, mélange d'acide anhydre et d'acide à 66°, dit acide de *Nordhausen*, dont nous indiquerons plus loin la préparation. Il serait souvent plus avantageux de se servir, dans ce cas, de l'acide concentré ordinaire auquel on ajouterait 5 ou 6 centièmes d'acide de Nordhausen.

Lorsque la concentration est arrivée au point voulu, on extrait le liquide du vase au moyen d'un siphon $gg'g''h$, dessiné planche VI.

Ce siphon peut être fixé à frottement dans une douille soudée sur la chaudière, et plongeant jusqu'à 1 centimètre du fond (*);

(*) Il convient en tout cas que l'extrémité inférieure soit fermée afin que

Digitized by Google

ou bien la branche la plus courte du siphon est elle-même introduite jusqu'à la même distance du fond : on la place dans un étui fixé sur la chaudière, et assez long pour plonger toujours de quelques centimètres dans le liquide. Cette disposition prévient les fuites de vapeur et permet d'enlever le siphon sans difficulté.

Lorsqu'on veut soutirer l'acide concentré, on doit amorcer le siphon en remplissant la branche la plus longue : à cet effet, on ôte les bouchons en platine des deux petits entonnoirs $g'g''$, on verse de l'acide sulfurique concentré dans l'un d'eux, et l'autre donne issue à l'air. Lorsque l'acide monte et se maintient dans l'un des entonnoirs, on est assuré que la longue branche $g''h$ est pleine ; on replace alors les deux bouchons $g'g''$ qui ferment les douilles, on ouvre le robinet h qui termine le siphon, et l'on reçoit l'acide concentré dans une bombonne ou dans une cruche (*).

On comprend sans peine que l'écoulement continue, car, en même temps que l'acide versé dans la plus longue branche s'est écoulé, il a déterminé la diminution de la pression intérieure, la dilatation de l'air interposé, c'est-à-dire une aspiration qui, faisant monter l'acide du vase dans la première branche, l'a bientôt fait passer dans la deuxième (au-dessous du niveau dans la chaudière) ; dès lors, son propre poids hâtant sa course, il a dû produire, à son tour, une aspiration sur le liquide du vase, et l'écoulement doit, par conséquent, continuer tant qu'on laisse le robinet ouvert.

Pendant que l'acide s'écoule dans la plus longue branche, on doit le refroidir le plus possible, de peur que sa haute température ne fasse casser ou n'altère les récipients. C'est dans cette vue qu'on fait toujours passer la grande branche dans une caisse K doublée en plomb et remplie d'eau froide qui se renouvelle sans cesse. Afin de mieux atteindre le but, on augmente la surface réfrigérante du siphon en le construisant de manière que la partie immergée dans l'eau soit divisée en 2 ou 4 tubes, offrant ensemble une section de passage égale à la section que présente le gros tube à l'entrée et à la sortie du réfrigérant.

---

tout l'acide soutiré, s'introduisant par trois ouvertures latérales pratiquées près du bout, les bulles de vapeur ne pussent gêner le jeu du siphon.

(*) Celles-ci doivent être placées sur une lame en plomb, à bords relevés et légèrement inclinés, afin de conduire, par un caniveau, l'acide accidentellement écoulé, dans un réservoir spécial.

Digitized by Google

Au fur et à mesure que l'acide écoulé par le robinet remplit une cruche, on la remplace par une autre et l'on verse la première dans une grande jarre en grès.

On peut faire écouler l'acide directement dans une tourille destinée à l'expédier, et, dans ce cas, on pose dans le goulot un flotteur à boule et à tige, en platine ou en verre : ce flotteur s'élève dès que le niveau de l'acide atteint 4 ou 5 centimètres au-dessous du goulot et peut faire partir le déclic d'une sonnette. L'ouvrier, averti par ce moyen, peut fermer à temps le robinet, et remplacer la tourille.

Une des meilleures dispositions imaginées par MM. Chapuis, Demoutis et Quenessen, pour réaliser économiquement la concentration continue de l'acide sulfurique dans les chaudières en platine, est indiquée ci-dessous (fig. 70 et 71) par une élévation

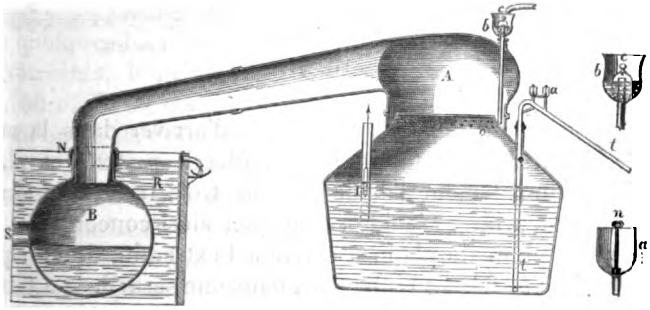


Fig. 70.

et une coupe : les mêmes lettres sont communes aux pièces semblables dans les deux figures ci-jointes. La chaudière reposant sur un mur et un tasseau en briques est chauffée par un foyer E. En avant-corps (dont la flamme circule dans les carneaux O, O') elle est recouverte d'un chapiteau A, dont le bec conduit la vapeur d'eau et l'acide condensés dans un serpentin en plomb B, S, S, R. Celui-ci recevant les produits de la condensation dans une sphère creuse B, toujours à demi pleine de liquide, n'est plus attaqué par la chute directe de l'acide sur le métal. Le remplissage continu de la cucurbite avec l'acide sulfurique à 60° s'effectue par le tube trop-plein d'une éprouvette à bec semblable à celle indiquée en *d*, pl. VI (*voy.* ci-dessus, p. 222). Cet acide coule continuellement dans l'entonnoir *b* à cloche percée qui prévient les projections. Il arrive dans une gouttière

Digitized by Google

circulaire brasée au col de la cucurbite. Là une double rangée de petits trous *o*, *o* le distribue sur les parois intérieures,

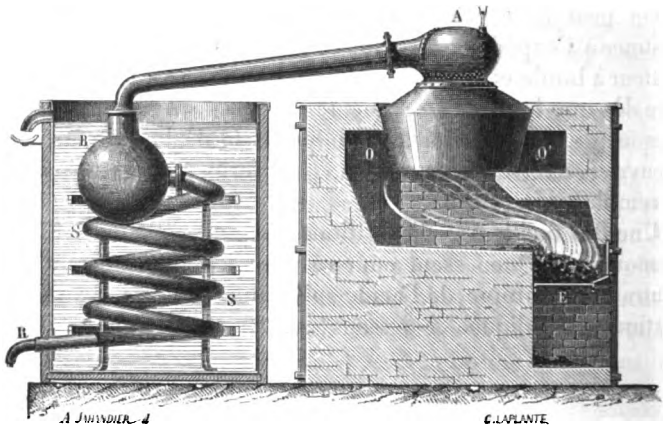


Fig. 71.

où il commence à se concentrer avant d'arriver dans la masse liquide. D'un autre côté, le siphon (décrit p. 225 et pl. VI) extrait continuellement l'acide par ses trois trous latéraux au fond de la cucurbite. L'acide sulfurique, ainsi concentré et soutiré par le siphon de platine, arrive à l'extrémité de ce siphon par le robinet *b*, fig. 72 ci-dessous, dans une série de 4 à 6 bom-

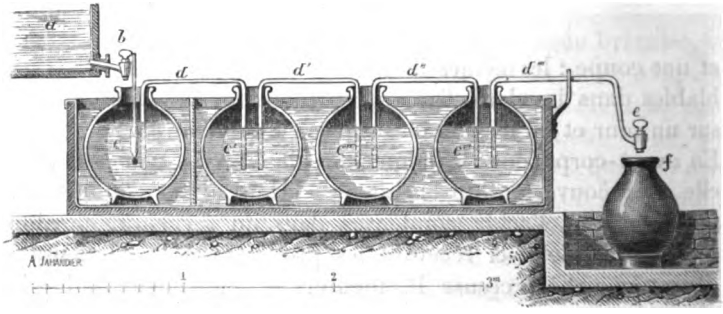


Fig. 72.

bonnes *c c' c'' c'''*, communiquant entre elles par les siphons en verre *d*, *d'*, *d''*; un quatrième siphon en platine *d'''* terminé par un robinet *e* permet de soutirer dans une des bombonnes usuelles *f* l'acide prêt à expédier. Cette disposition, décrite ici

Digitized by Google

pour la première fois, facilite beaucoup la clarification, le refroidissement et le soutirage de l'acide.

Concentration dans le verre. — Dans les premiers temps de la fabrication de l'acide sulfurique, on concentrait cet acide au moyen de grandes cornues en verre placées chacune dans une marmite en fonte formant bain de sable. Une double rangée de cornues posées dos à dos, au nombre de dix, douze et même plus, était chauffée par un seul foyer dont la flamme s'étendait sous les deux rangées des marmites ; un ballon de verre, communiquant avec une tourille de chaque côté du fourneau ou galère, recevait le liquide distillé de chacune des cornues.

Ces dispositions furent modifiées et le chauffage fait avec plus d'économie en remplaçant les marmites en fonte et le sable par un simple lut argileux, exempt de carbonate de chaux et mêlé de fiente de cheval. On emploie encore ce dernier appareil (*) dans quelques localités où, comme à Montpellier et aux environs des verreries, le prix d'une cornue de 80 litres ne dépasse pas 1 fr. 60 c. Dans ces conditions, la concentration ne coûte pas plus qu'en se servant de l'appareil de platine. On comprend qu'il en soit tout autrement lorsque chaque cornue coûte 6 francs, comme aux environs de Paris et dans le plus grand nombre des centres manufacturiers de France. Une de ces cornues, contenant 80 kilogr. d'acide sulfurique et servant en moyenne 5 fois, suffit à la concentration de 400 kilogr. d'acide ; par conséquent, sa valeur ajoute au prix de 100 kilogr. d'acide, 60 centimes dans les premières localités, et 1 fr. 50 c. dans les autres (**).

(*) Semblable à celui qui est décrit et figuré plus loin pour l'acide chlorhydrique.

(**) Un appareil en platine dont le vase pèse 63 kilogr., le chapiteau 6 kilogr., les ajutages, flotteur, etc., 2 kilogr., le siphon 10 kilogr., en tout 81 kilogr., coûte environ 80 000 fr. ; l'intérêt et l'usé représentent 24 fr. par jour. Cette somme, répartie sur 4000 kilogr., produit de la concentration journalière, équivaut, pour chaque quintal métrique, à 60 cent. ; il y a donc économie de plus de moitié à se servir de vases en platine, comparativement avec le coût du verre à Paris, Rouen, etc., outre l'avantage d'éviter les chances de casse et les dangers pour les ouvriers. L'économie est plus grande lorsque l'on emploie le procédé de concentration continue (*voy.* p. 285); car alors le produit en 24^{h} s'élevant à 6000 kilogr., les frais (intérêt et usé) se trouvent réduits à 40 cent. par 100 kilogr. En faisant usage de ballons en verre d'une contenance seulement de 30 kilogr., chauffés régulièrement au bain de sable dans des marmites en fonte, ayant le soin d'ailleurs de diriger par des tubes en verre dans des tuyaux communs en plomb les vapeurs de la concentration, maintenant la température à 30° dans l'atelier, évitant les courants d'air froid, on est parvenu à faire durer très-longtemps, plus d'une année,

Digitized by Google

Les mêmes moyens de concentration s'appliquent aux résidus acides des fabriques d'éther et de l'affinage des métaux précieux, résidus qui occasionnent plus de frais et de difficultés par suite des dépôts que l'ébullition y détermine.

Épuration de l'acide sulfurique usuel dans les laboratoires.— De quelque manière que l'on ait concentré l'acide, il contient, même après l'épuration ci-dessus indiquée par le sulfate d'ammoniaque, des petites quantités de persulfate de fer et de sulfate de plomb; une partie de ces composés se précipite spontanément au fond des grandes jarres en grès ou des bombonnes dans lesquelles on le laisse déposer, mais le liquide soutiré clair renferme encore des traces de sels fixes : pour l'épurer, on peut le distiller (dans des cornues en verre chauffées latéralement par une grille annulaire) en fractionnant les produits et recueillant comme acide pur ce qui passe au maximum de concentration. On ne doit pas d'ailleurs pousser la distillation jusqu'à siccité, de peur des projections que pourraient produire les matières précipitées. L'acide sulfurique distillé ne s'emploie que dans les laboratoires de chimie pour diverses expériences, la préparation des produits purs, les essais de saturation exacte, etc.

7. Soudures autogènes.

Nous avons indiqué, pages 40 et 41, les principes sur lesquels repose un appareil dit chalumeau aérhydrique destiné à faire les soudures autogènes.

Cet ustensile, imaginé par Desbassayns de Richemond, est surtout appliqué avantageusement pour la construction des chambres, chaudières et réservoirs destinés à fabriquer, chauffer ou contenir soit l'acide sulfurique, soit les dissolutions des produits qui nécessitent l'emploi de cet acide en excès.

Trois pièces principales composent le chalumeau aérhydrique, la figure 73 montre l'ustensile A, en cuivre doublé de plomb intérieurement, qui sert à produire l'hydrogène : une porte laté-

---

ces vases en verre. On rendrait l'opération plus économique encore en faisant communiquer entre eux, par des siphons en verre, les ballons à large ouverture, recouverts d'un obturateur en plomb, de sorte qu'il suffirait pour chaque série de verser l'acide dans le premier ballon et de soutirer continuellement l'acide du dernier ballon. Mais même dans ce cas l'opération serait plus difficile et bien plus fatigante pour les ouvriers qu'en employant l'appareil en platine.

Digitized by Google

rale, vis-à-vis l'obturateur F, permet d'ouvrir un ajutage large de 10 centimètres, par lequel on introduit des morceaux de zinc sur le faux fond KL du vase inférieur; l'obturateur et toutes les

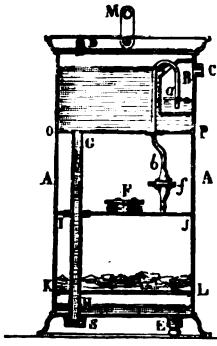


Fig. 73.

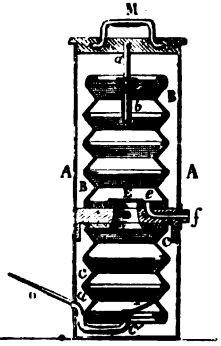


Fig. 74.

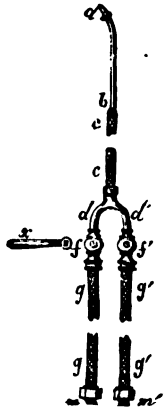


Fig. 75.

issues étant fermés, on ouvre le bouchon D, et l'on remplit la capacité supérieure avec de l'acide sulfurique étendu de 8 à 9 volumes d'eau; le bouchon étant refermé et l'ajutage C étant adapté par l'écrou *m* (fig. 75) à un tube flexible *gg*, clos par un robinet *f*, on met en communication l'ajutage *f* d'un soufflet (fig. 74) avec le deuxième tube flexible *m'g'*, clos à volonté par un robinet *f'* (fig. 75); les deux tubes flexibles sont terminés par les tubes en cuivre *dd'*, réunis en un tube flexible *cc*, qui lui-même se termine par un tube en bronze (ou à bec de platine) effilé en chalumeau *cba*.

Les choses ainsi disposées, on ouvre le petit robinet *f* (fig. 73), et si l'on veut faire arriver l'hydrogène dans le chalumeau, on ouvre son robinet *f* (fig. 75) à l'aide de sa clef *x*, dès lors l'air peut s'écouler et l'acide descendre dans le vase inférieur par le tube GH; dès que cet acide s'élève au-dessus du faux fond troué KL, il attaque le zinc, l'eau décomposée oxyde le métal, l'hydrogène se dégage par le tube *ba*, barbote dans le petit vase B, sort par l'ajutage C et par le bout du chalumeau *a* (fig. 75) : un ouvrier fait alors affluer l'air du soufflet (fig. 74), en s'asseyant sur le cylindre qui enveloppe ce soufflet (la poignée M étant abaissée), et faisant agir la pédale O, sur laquelle il pose le pied. Les robinets *f* et *f'* sont réglés de manière que le mélange

Digitized by Google

de gaz hydrogène et d'air donne un dard de flamme convenable.

C'est ce dard qui permet de fondre simultanément les deux bords des deux tables en plomb qu'on veut réunir et le bout d'une petite tige en plomb qui complète le métal de la soudure.

Tout le temps que les robinets du chalumeau sont ouverts, le gaz continue de se produire; mais lorsque l'on veut momentanément cesser d'employer le chalumeau, on ferme les deux robinets; aussitôt, le gaz ne pouvant plus s'échapper et se produisant encore, augmente la pression dans le vase inférieur (fig. 73), l'acide refoulé par cette pression remonte, par le tube HG, dans le vase supérieur et cesse de baigner le zinc resté à sec sur le faux fond KL. Alors la production du gaz hydrogène cesse pour recommencer aussitôt que l'on en consommera de nouveau, puisque la pression diminuant dans le vase inférieur au moment où le gaz s'écoule par le bec du chalumeau, l'acide redescend, vient attaquer le zinc et fait dégager l'hydrogène.

Lorsque l'acide est presque neutralisé par l'oxyde de zinc, on fait écouler la solution de sulfate de zinc par l'ajutage E, que l'on débouche au-dessus d'un récipient en cuivre ou en tôle doublé de plomb (*).

Les soudures ainsi pratiquées, du plomb avec lui-même, sont plus légères et bien plus résistantes aux acides que les soudures de plomb et étain; le chalumeau aérhydrique est devenu, dans ces derniers temps, un accessoire des plus utiles, dans les fabriques d'acide sulfurique, non-seulement pour la construction des chambres en plomb, mais encore pour toutes les réparations à ces chambres, ainsi qu'aux bassins, chaudières, tuyaux; pour la confection des entonnoirs et autres ustensiles de plomb comme pour les brasures, à l'or, des vases en platine.

La soudure autogène est employée avec de grands avantages pour construire et réparer de nombreux ustensiles en plomb : cristallisoirs à borax, sulfate de cuivre, alun; cuves chauffées par des tubes en spirale à vapeur et retour d'eau, chez les fabricants d'acide stéarique; cornues, réfrigérants, récipients, bassins à fabriquer et faire réargir l'acide fluorhydrique; brasures du platine avec l'or, du cuivre avec le laiton, du laiton avec parties

(*) Le sulfate de zinc est facilement utilisé aujourd'hui pour les injections destinées soit à conserver les bois, soit à ralentir la putréfaction des cadavres ou à désinfecter les fosses d'aisance.

Digitized by Google

égales de zinc et de cuivre, du zinc (décapé par l'acide chlorhydrique) avec plomb 95 plus étain 5, du fer avec le cuivre; pour plomber le cuivre à l'aide du décapage par un chlorure double d'antimoine et d'ammonium.

Depuis l'introduction du chalumeau aérhydrique dans diverses industries manufacturières on a appliqué avec succès des chalumeaux, à gaz hydrogène, ou hydrogène carboné avec insufflation d'air ou de gaz oxygène, à la production de températures très-élevées qui ont donné lieu à des applications nouvelles. L'une des plus importantes, due à M. H. Deville, eut pour résultat de fondre dans des creusets de chaux et d'affiner en même temps les rognures et minerais de platine, et d'obtenir directement dans ce dernier cas un alliage *naturel* de platine, iridium et rhodium plus résistant à l'acide sulfurique impur que le platine isolément. M. H. Deville est même parvenu avec le gaz d'éclairage, plus l'oxygène, à braser le platine avec lui-même. Afin de donner une idée des effets calorifiques à produire dans ces applications variées, nous réunirons ici les indications relatives aux températures de fusion des métaux et alliages précités (*).

		Temp. fusion.
Soudures du fer-blanc	1 plomb + 3 étain =	186°
	1 id. + 1 id =	195
Soudures du plomb	étain pur	225 à 228
	2 plomb + 1 étain	275
	Plomb	330 à 335
	Zinc	450 à 500
	Cuivre	1000
	Fonte	1050 à 1200
	Or	1130 à 1200
	Fer	1500 à 1600
	Platine	1800 à 1900

8. Fabrication de l'acide sulfurique par les pyrites.

Depuis l'époque où le prix du soufre s'est élevé, par suite d'abord d'un monopole, puis, de 1860 jusqu'à ce jour, par les exigences d'une consommation extraordinaire de soufre pulvérulent pour combattre la *maladie de la vigne* (*voy.* plus haut, p. 149, 150 et suivantes), on a, peu à peu, substitué la pyrite mar-

(*) Plusieurs de ces applications ont été réalisées dernièrement à l'aide du chalumeau Schlœsing, perfectionné par M. Wiesnegg. M. de Lapparent a utilisé le chalumeau à gaz d'éclairage et air pour conserver le bois par une carbonisation superficielle. M. Hugon a remplacé avec économie, pour plusieurs applications, ce dernier ustensile par un chalumeau à houille ou coke (*voy.* dans le 2e volume les *Procédés de conservation du bois*).

Digitized by Google

tiale (bisulfure de fer $Fe\,S^2$), qui, contenant en moyenne 0,47, représente 0,40 à 0,42 de soufre utilisé (à l'état pur elle contient 53,35 de soufre pour 100). Or, coûtant, cassée, suivant les localités, de 3 à 4 fr. les 100 kil., elle équivaut à du soufre coûtant 7 fr. 50 c. à 10 fr. les 100 kil., et présente une économie notable lorsque celui-ci revient de 15 à 22 fr. Si les améliorations présumées (*voy.* p. 111) se réalisent et permettent de livrer le soufre à 11 ou 12 fr. le quintal métrique, le plus grand nombre des fabricants d'acide sulfurique trouveront avantage à l'employer de préférence aux pyrites, qui, exigeant 0,3 de plus d'acide azotique, laissent des résidus encombrants, donnent un acide contenant de l'arsenic et occasionnent de plus grandes réparations aux chambres en plomb.

On exploite pour la fabrication de l'acide sulfurique des pyrites en Belgique contenant 47 à 49 centièmes de soufre de 2 à 5 d'arsenic à l'état d'arséniure (on a trouvé près de Charleroi de la pyrite martiale ne contenant que des traces d'arsenic); d'Huelva en Espagne et de Pomeron en Portugal contenant 2 à 4 centièmes de cuivre (*) et 46 à 50 de soufre, faciles à brûler en couches peu épaisses pour éviter la fusion; de Norvége contenant en moyenne 0,44 de soufre, faciles à casser et à brûler sans se fondre; d'Irlande contenant 0,30 de soufre; de France, notamment à Chessy et Saint-Bel, qui approvisionnent les fabriques d'acide sulfurique de Chessy, Saint-Fonds (**), Saint-Christ, de l'Oseraie, du Pontet, et en grande partie les usines de Chauny, Mulhouse, Manheim, Thann, Dieuze, Lille, Rouen et Paris. Les pyrites expédiées à la plupart de ces usines contiennent 45 à 47 centièmes de soufre et donnent de 120 à 126 d'acide sulfurique à 66° ou l'équivalent à 52, 54 ou 60°. On a employé en Angleterre des pyrites de San Domingo renfermant 3 $\frac{1}{2}$ à 4 0/0 de cuivre. Quelle que soit leur provenance, les pyrites ordinaires, lavées s'il y a lieu, doivent être cassées en fragments d'une grosseur de 3 à 4 centimètres, aussi réguliers que possible, afin que l'air puisse aisément alimenter la combustion en traversant une couche de 75 à 80 centimètres d'épaisseur.

(*) Après la combustion et un grillage à l'air des pyrites cuivreuses, on obtient le cuivre par fusion ou par dissolution dans l'acide chlorhydrique à bas prix, et précipitation par le fer.

(**) Les pyrites cuivreuses de Chessy, contenant 3 à 4 centièmes de cuivre, sont brûlées pour obtenir l'acide sulfurique et le cuivre dans les usines de Chessy et Saint-Fonds.

Digitized by Google

Dans les systèmes économiques de fours, la chaleur dégagée par la combustion même de la pyrite suffit pour entretenir cette combustion (fig. 76 et 77).

Un foyer A, entouré d'une maçonnerie épaisse en briques compactes, reçoit sur une grille, d'abord du combustible qui porte graduellement au rouge vif la température des parois; alors on charge, en soulevant l'obturateur *e*, les pyrites concassées; à mesure que les pyrites s'échauffent et s'enflamment, on augmente par degrés la charge de façon à l'élever jusqu'à environ 80 centimètres, et l'on ménage sous la porte à coulisses B un passage à l'air; en remuant avec un tisonnier entre les barreaux de la grille on fait tomber la pyrite brûlée et l'on facilite l'accès de l'air. Chaque fois que l'on recharge de la pyrite par l'ouverture *e*, on ferme la porte B afin que le tirage se fasse momentanément par l'ouverture supérieure.

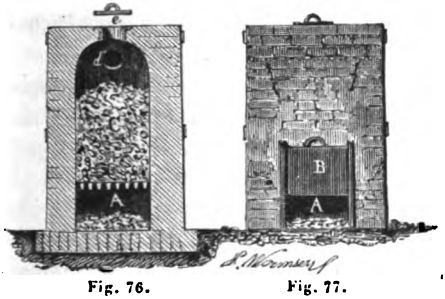


Fig. 76. Fig. 77.

Les produits de la combustion se dégagent par une buse latérale *d*, pour se réunir aux produits de fours semblables A, B, C, D, E, F (fig. 78), disposés autour d'une cheminée commune *f*, qui les dirige vers les tambours, chambres et appareils à fabriquer l'acide sulfurique.

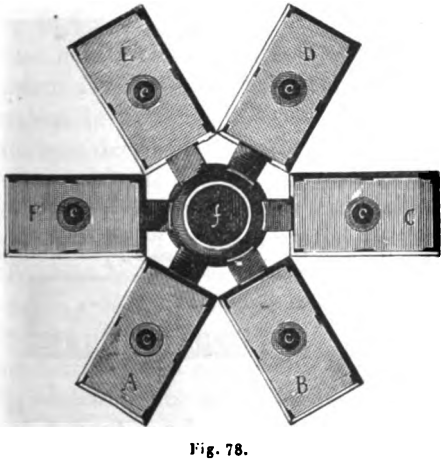


Fig. 78.

La cheminée *f* est tenue ouverte à son sommet en enlevant un coude, et sa communication avec les appareils est interceptée tout le temps que l'on chauffe les fours, afin que la fumée du combustible soit rejetée dans l'atmosphère; ce n'est qu'au moment où le déga-

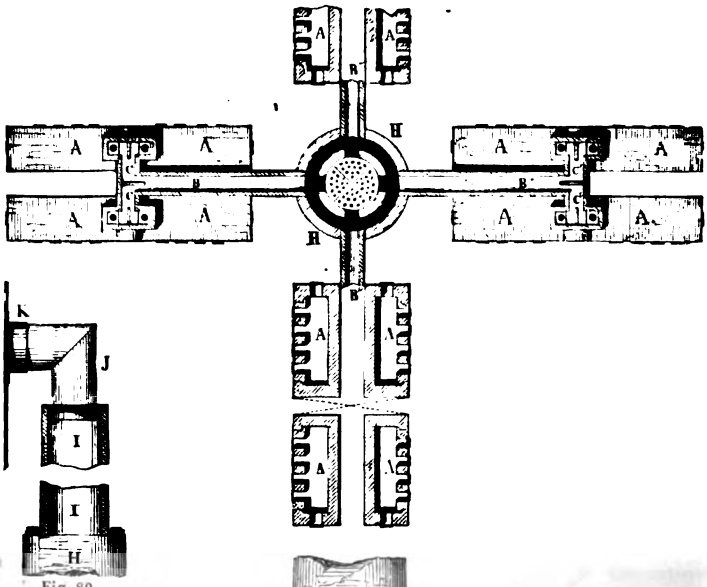
Digitized by Google

gement de l'acide sulfureux est bien prononcé, par suite de la combustion des pyrites, que l'on replace le coude, pour rétablir la communication entre la cheminée *f* et les premiers tambours des appareils.

Dès lors l'opération continue sans emploi de combustible étranger. Ces dispositions ont été perfectionnées à Chessy, par la construction de fours spéciaux ci-dessous décrits.

Les figures 79, 80 et 81 indiquent la construction et les dispositions de ces fours AA.... rangés au nombre de 16 autour d'une

Fig. 79.



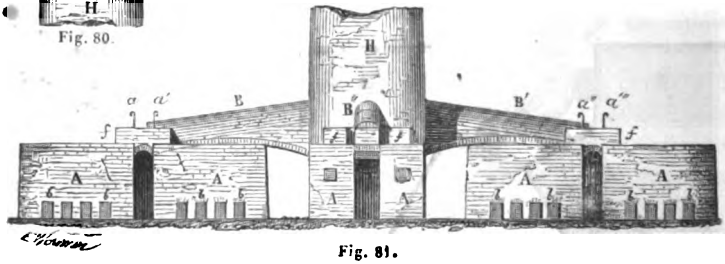


Fig. 81.

cheminée H en briques terminée par un large tube en fonte I, I; on adapte à volonté, sur ce tube, un coude en tôle J, qui entre dans l'ajutage K du premier tambour des chambres. Chacun des fours, ayant intérieurement 1^{m},50 de longueur, 80 cent. de lar-

Digitized by Google

geur et 1^{m} de hauteur, est percé au bas de quatre portes latérales *b* de 20 cent. de large sur 30 de haut, closes par autant de portes en fonte ou en tôle, lutées, mais donnant accès à l'air par 5 trous ronds de 1 cent. chacun.

Une ouverture à la partie supérieure de la façade sert à charger le minerai.

Les fours sont groupés par quatre, communiquant au moyen d'un carneau transversal C et d'une cheminée traînante B avec la cheminée centrale H; des registres *a*, *a'*, *a''*, *a'''*, particuliers à chaque four, sont utiles pour régler le tirage.

La cheminée centrale porte une galerie circulaire dans laquelle les gaz des quatre groupes passent pour s'introduire sous une plaque en terre à creuset épais de 12 cent., percée de trous et recouverte de gros fragments de coke ou de briques destinés à arrêter les poussières qui ne se seraient pas déposées au bas de la cheminée.

Voici comment on conduit l'opération : le coude J étant enlevé, on introduit, par la porte de la façade, dans chaque four du minerai préalablement grillé, de manière à former un talus s'élevant à 60 cent. de hauteur et s'abaissant au niveau du sol vers les quatre portes.

On jette du combustible sec dans les seize fours, afin de les chauffer par degrés jusqu'au rouge cerise clair; on retire vivement alors les cendres et braises, et l'on charge dans chaque four 50 kil. de minerai concassé à la grosseur moyenne d'une grosse noix (en choisissant le plus facile combustible pour commencer); le coude J est replacé et luté afin de diriger les gaz dans le premier tambour de l'appareil à fabriquer l'acide sulfurique décrit plus haut, pages 268 à 280; de trois en trois heures on ajoute une nouvelle charge de 50 kil., en sorte qu'en vingt-quatre heures on introduit 400 kil. de minerai dans chaque four.

Pendant le même intervalle de temps on ne défourne, par les portes *b*, que deux fois ou une fois de douze en douze heures; si cependant la température s'élevait trop dans l'un des fours, on défournerait au bout de huit heures, afin d'éviter la fusion ou l'agglomération du minerai; on reprendrait ensuite l'allure ordinaire. On a encore un moyen d'abaisser la température au degré convenable (le rouge sombre) en laissant au milieu du four une des portes *b* entr'ouverte.

Dans l'extraction des pyrites, on rencontre du minerai riche

Digitized by Google

en soufre et du minerai pauvre. C'est le premier que l'on emploie pour mettre les fours en train. On mélange ensuite les deux qualités : augmentant les doses du dernier, si la température s'élève trop, et réciproquement.

La mise en train des seize fours emploie environ 12 stères de bois, le minerai brûle ensuite sans autre combustible. Par ce grillage économique, on peut brûler en vingt-quatre heures 6400 kil. de pyrites qui donnent 7680 kil. d'acide sulfurique, quantité équivalente à 40 de soufre pour 100 de minerai (*).

Dans quelques fabriques où l'on dispose de pyrites assez faciles à brûler on emploie une disposition de fours continus indiquée fig. 82 ci-dessous : le foyer B reçoit sur la grille B (lorsque l'on

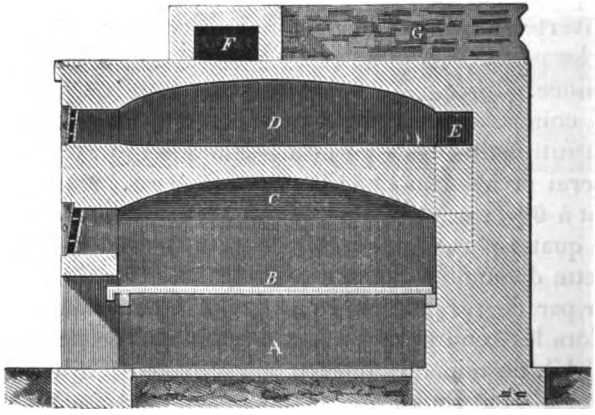


Fig. 82.

a préalablement échauffé au rouge toute la maçonnerie pour une première opération en prenant les précautions indiquées ci-des-

(*) Dans la grande fabrique de produits chimiques (acides sulfurique, azotique, chlorhydrique, chlore, hypochlorite de chaux, soudes, savons, etc.) que j'ai visitée, MM. Tennant, à Glasgow, brûlent chaque semaine (pour 58 chambres de chacune 1225 mètres cubes) 500 000 kilogr. de pyrite, outre 50 000 kilogrammes de soufre qui sert à fabriquer l'acide exempt d'arsenic. Les fours débouchent dans un conduit général en fonte ayant 1m.30 de diamètre, qui aboutit à une colonne verticale en plomb remplie de coke. L'acide sulfurique à 60° chargé d'acide hypoazotique est versé par intermittences sur le haut de cette colonne où il se dénitrifie suivant le procédé Gay-Lussac. La concentration d'une partie de l'acide s'effectue dans 30 cornues en verre, dont il ne se casse en moyenne que 7 par an.

Les fabricants de la Tyne consomment annuellement 77 000 000 de kilogr. de pyrites et 2 500 000 kilogr. d'azotate de soude pour produire 92 400 000 kilogr. d'acide sulfurique (calculé à 1 équivalent d'eau); les 8 dixièmes de cet acide sont employés à décomposer le sel marin pour fabriquer la soude.

Digitized by Google

sus, page 233) le minerai concassé, et l'on entretient la combustion dans une couche assez épaisse pour que la température s'y maintienne au degré convenable; le résidu pulvérulent de la combustion (oxyde de fer contenant un peu de sulfure) passe au travers des barreaux de la grille et tombe dans le cendrier A; les produits gazeux, acide sulfureux, azote et excès d'air passent au-dessus d'un mur dans une capacité C, où l'on entretient des marmites en fonte chargées d'azotate de soude et d'acide sulfurique produisant l'acide azotique, comme nous l'avons expliqué plus haut pour les réactions dans les chambres. Les produits gazeux passent ensuite par des carneaux indiqués en ligne ponctuée et débouchant en F dans un deuxième four à réverbère D qu'ils échauffent et sur la sole duquel on peut brûler ou achever la combustion des pyrites pulvérulentes; tous les gaz successivement dégagés et réunis dans une chambre traînante FG s'élèvent dans une cheminée verticale qui les conduit aux chambres des différents systèmes précédemment décrits.

Dans ces derniers temps des perfectionnements notables ont été appliqués à la construction des fours pour brûler la pyrite, tout en conservant la disposition générale qui consiste à grouper ces fours autour ou à proximité d'une cheminée commune.

Les figures 83, 84, 85 montrent par deux coupes verticales et une coupe horizontale la construction et les dispositions intérieures d'un des groupes de 2 fours adossés et de la chaudière doublée de plomb qui les surmonte et qui sert à concentrer jusqu'à 60° l'acide des chambres. Ce qui caractérise surtout ces fours consiste dans la construction de la grille, formée de barreaux prismatiques rectangulaires E de 4 centimètres d'équarrissage, entaillés près de chaque extrémité, de façon à offrir une portion cylindrique; cette portion reposant dans les entailles circulaires de deux bandes plates de fer ou de fonte, encastrées dans la maçonnerie, permet de faire à volonté tourner chaque barreau avec une clef autour de son axe. Or lorsque les faces de ces barreaux sont verticales et parallèles, l'espace entre eux étant de 3 centimètres, permet de faire écouler à l'aide d'un tisonnier les pyrites brûlées; donnant alors 1/4 de tour à chaque barreau, la distance entre eux se trouve rapprochée de la différence de la diagonale au carré, c'est-à-dire réduite à $1^{c},3$ (on peut augmenter de moitié les intervalles dans les deux positions lorsque l'on veut casser la pyrite en fragments moins menus); la grille ayant dans chacun de ces fours $1^{m},90$ de longueur et $1^{m},15$ de largeur, la charge to-

Digitized by Google

tale s'élève à 400 kil. que l'on renouvelle en 8 fois de 3 en 3 heures en jetant 50 kil. par la porte du haut tandis que l'on retire

Fig 83. Fig. 84.

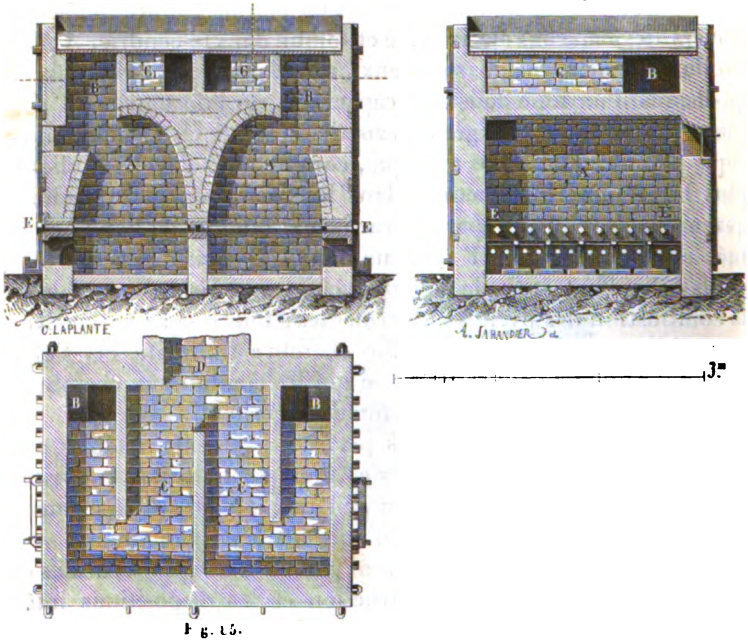


Fig. 85.

les pyrites brûlées par les portes du cendrier : celles-ci présentent chacune des ouvertures circulaires de 3 centimètres qui permettent de régler le tirage. On voit qu'en somme les pyrites qui se renouvellent dans la charge totale occupant 80 à 90 centimètres de hauteur, séjournent durant cette descente 48 heures dans le four.

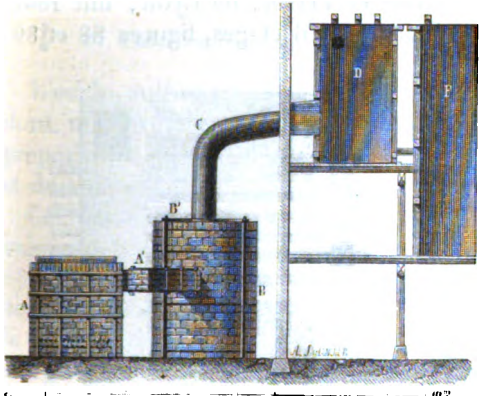
Les figures 86 et 87 ci-dessous montrent par une élévation et un plan un groupe de 3 fours doubles A et les bassins qui les surmontent, les cheminées rampantes A′ maintenues par des plaques en fonte et une armature de fer, la tour creuse BB′ où se déposent les poussières entraînées, le tuyau en fonte *c* s'adaptant à un manchon en plomb qui dirige les gaz dans une première petite chambre en plomb D (*), destinée à recueillir l'acide impur

(*) C'est dans les dépôts sélénifères que forment les produits de la combustion des pyrites que M. Crookes a découvert par l'analyse spectrale le thal-

Digitized by Google

contenant la plus grande partie de l'acide arsénieux; la deuxième petite chambre à la suite reçoit les gaz ainsi épurés qui circulent au-dessus et tout autour des terrines en cascades dans lesquelles l'acide azotique s'écoule en produisant les réactions indiquées pages 266 et 267, qui se continuent dans la grande chambre F où se réunissent les gaz et vapeurs comme nous l'avons expliqué plus haut. On emploie en acide azotique à 28 ou 36° l'équivalent de 9 à 10 d'azotate de soude pour 100 du soufre utilisé qui correspond à 250 de pyrite. Une des principales difficultés de l'emploi des pyrites a longtemps entravé les opérations des fabricants d'acide sulfurique : c'était la production, pendant le cassage, d'une assez grande quantité de poussière, généralement plus riche que les fragments, mais très-difficile à brûler. On agglomérait cette poudre, en boules, avec de l'argile; mais, en se désagrégeant dans les fours, elle obstruait le passage de l'air. J'ai vu employer en Angleterre un très-long four coulant où la poudre de pyrite poussée graduellement sur des dalles argileuses, en pente, ayant ensemble

Fig. 86.



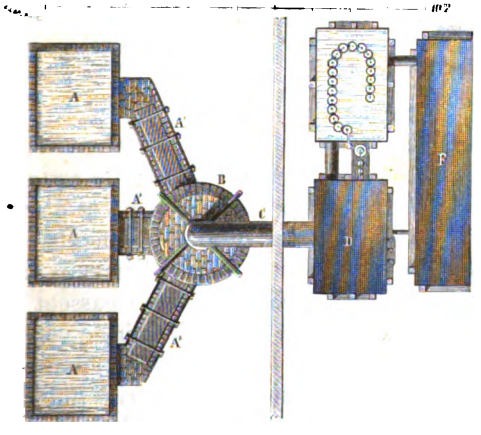


Fig. 87.

lium (nom dérivé de θάλλος, bourgeon vert, en raison de la raie verte dans le spectre), métal nouveau dont M. Lamy a fait connaître la véritable nature et les remarquables propriétés par une étude approfondie.

Digitized by Google

25 ou 30 mètres de longueur (chauffées dessous par trois foyers) était brûlée à l'aide d'un courant d'air; mais ce four inventé par M. Spence laissait introduire l'air en excès et exigeait trop de combustible. MM. Olivier et Perret, de Lyon, ont résolu le problème au moyen d'un four à 6 étages, figures 88 et 89 :

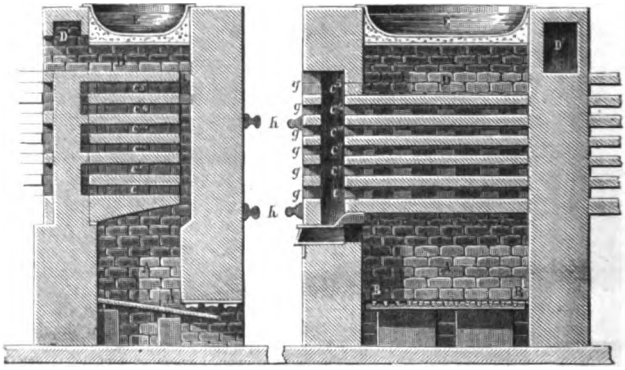


Fig. 88. Fig. 89.

la poussière de pyrite est étendue sur chacun de ces étages c, c', c'', c''', c^4, c^5 par les ouvreaux g (clos durant tout le reste de l'opération); elle est échauffée par les courants d'air et d'acide sulfureux qui ont traversé la masse des pyrites en fragments dans la grande cavité du four A, muni d'une grille à barreaux mobiles B. Ces gaz ainsi plus chargés d'acide sulfureux passent par un dernier conduit D dans la cheminée D′ qui les dirige vers les chambres. On laisse un léger accès à l'air extérieur au niveau du troisième étage lorsque la combustion de la pyrite pulvérulente a trop élevé la température et absorbé trop d'oxygène. A mesure que la combustion s'achève sur chaque étage on retire la pyrite brûlée avec un rable, par les ouvreaux g : cette sorte de cendre ferrugineuse tombe dans un conduit vertical commun aux 6 étages et se rassemble dans une cavité au bas du four d'où on la retire par une porte latérale. Ce nouveau système très-économique est généralement adopté dans les usines nombreuses que les mines de Chessy et Saint-Bel approvisionnent.

L'acide sulfurique obtenu des pyrites concassées ou pulvérulentes contient en proportion variable de l'arsenic dont on peut le débarrasser en chauffant l'acide à 66 jusqu'à 150°, y faisant passer du gaz acide chlorhydrique jusqu'à volatilisation complète

Digitized by Google

du chlorure d'arsenic; on chasse ensuite l'acide chlorhydrique par un courant d'air. On préfère en général se servir du soufre pour fabriquer de l'acide sulfurique exempt d'arsenic.

9. Fabrication de l'acide dit de Nordhausen (*).

L'acide sulfurique de Nordhausen, plus énergique que celui dont nous venons d'indiquer la préparation, est un mélange, à proportions un peu variables, de 2 équivalents d'acide ordinaire et de 1 équivalent d'acide anhydre.

Cet acide est préparé maintenant en Bohême par le procédé suivant :

On rassemble les pyrites, dont on sépare l'argile par des touillages dans l'eau et par la décantation du liquide trouble; le sulfure de fer ainsi épuré, puis calciné dans des cylindres d'argile cuite, donne 14 à 15 pour 100 de soufre (*voy.* plus haut), il devient plus poreux et plus facilement attaquable. On le laisse s'oxyder et s'effleurir à l'air durant plusieurs années.

Cette combustion lente du soufre et du fer produit du sulfate de fer, que l'on extrait par le lessivage et l'évaporation ; la solution cristallise et donne de la couperose verte (sulfate de protoxyde de fer) qui se vend 8 francs les 100 kilogr. dans le pays (*voy.* page suivante). Les eaux mères, après plusieurs évaporations et cristallisations semblables, sont évaporées lentement : elles laissent déposer du sulfate sébasique de peroxyde de fer et retiennent en solution un mélange de sulfate de protoxyde et de sulfate de sesquioxyde de fer. On les rapproche jusqu'à l'état solide, puis on achève la dessiccation à l'aide de la chaleur perdue du four à distiller; pendant ces opérations l'air continue d'oxyder le protosulfate.

Le four distillatoire est une sorte de galère où sont exposées, sur la flamme d'un foyer à chaque extrémité, deux doubles rangées de 34 et une troisième double rangée de 32 cornues, dont chacune ayant 20 cent. de diamètre et 80 cent. de longueur, communique avec un récipient de même capacité et de forme

(*) Bien que l'on ait conservé le nom de Nordhausen à cet acide, ce n'est plus dans cette localité de la Saxe prussienne que l'on fabrique l'acide fumant importé en France ; on le tire de Bohême, près de Prague, où les circonstances locales rendent la fabrication plus économique.

Digitized by Google

semblable, figures 90 et 91. Ces 200 cornues, chauffées à l'aide de 2000 kilogr. de lignite, décomposent 250 kilogr. du résidu sec

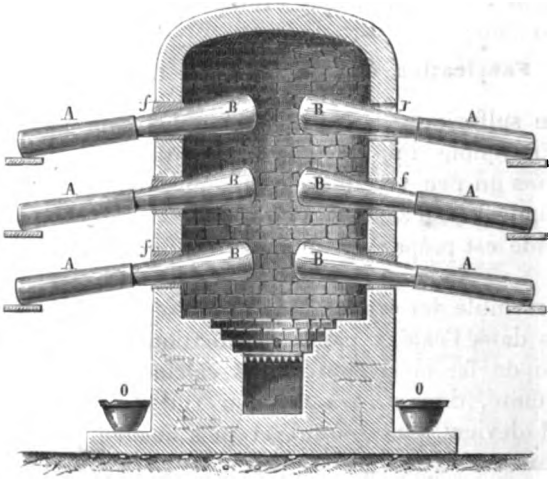


Fig 90.

et pulvérulent précité : il se dégage d'abord de la vapeur d'eau qu'on laisse perdre, puis de l'acide sulfureux, de l'oxygène et de l'acide sulfurique en partie anhydre, en partie hydraté qu'on recueille. On obtient 100 kilogr. de ce mélange acide; il reste environ 125 kilogr. de peroxyde de fer dans les cornues; on emploie cet oxyde pour la peinture, et les cendres pour amender les terres.

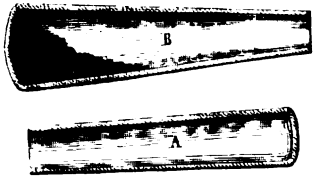


Fig. 91.

Le prix des matières premières, de la main-d'œuvre, du combustible et de l'argile réfractaire est si peu élevé, que les 100 kilogrammes d'acide fumant ainsi obtenus reviennent à 26 fr. 80 c.

COMPTE DE FABRICATION EN 48 HEURES, POUR UN FOUR CONTENANT 200 CORNUES.

Sulfate de fer desséché	250k	44f	
Combustible	2000k lignite	3	
Main-d'œuvre		8	
4 cornues et 4 récipients cassés		2	
Intérêts		4	80
100k d'acide fumant à 76° coûtent		28	80
Valeur des résidus, oxyde et cendres, à déduire		2	
Prix de revient, net		26	80

L'acide obtenu est emballé dans des tourilles en grès, fermées avec un bouchon de semblable matière, vissé et luté à la cire.

Digitized by Google

10. Acide fumant du bisulfate de soude.

On est parvenu à préparer un acide sulfurique analogue à l'acide dit de Nordhausen en distillant dans des cornues en grès du bisulfate de soude desséché, et recevant le produit dans des bombonnes, dès que l'eau et l'acide faible se sont dégagés. L'appareil est encore semblable, sauf la matière des cornues, à celui qu'on emploie pour obtenir l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique dans le verre (*voy.* plus loin). L'acide sulfurique fumant, préparé au moyen du bisulfate de soude, ne coûterait pas plus que la moitié du prix auquel revient l'acide de Nordhausen rendu à Paris, si la consommation de cet acide était assez considérable pour donner lieu à une grande opération manufacturière.

De quelque manière que l'acide sulfurique fumant ait été préparé, on en peut extraire une partie à l'état anhydre, par une distillation ménagée en recevant la vapeur dans des récipients de verre refroidis avec de la glace.

On comprendra la facilité avec laquelle s'opère cette séparation des deux acides, si l'on se rappelle qu'une variété de l'acide anhydre peut se fondre à + 18° C., une autre variété à + 100°, que toutes deux peuvent bouillir à + 35° environ (*), tandis que l'acide sulfurique contenant très-peu plus qu'un équivalent d'eau entre en ébullition seulement à la température de 325° (*voy.* plus haut les propriétés de l'acide sulfurique).

On doit prendre beaucoup de précautions lorsqu'on mélange l'acide sulfurique concentré avec de l'eau, à plus forte raison, quand on délaye avec l'eau l'acide fumant ou l'acide anhydre, car l'élévation de température qui en résulte peut briser les vases en verre et exposer à de grands dangers.

5 parties d'acide fumant suffisent pour opérer la dissolution de 1 partie d'indigo en poudre fine (le mélange étant chauffé durant six heures à 60° au bain-marie), tandis qu'il faudrait, en opérant de même, 10 parties d'acide sulfurique ordinaire du commerce. Dans ce dernier cas, non-seulement l'excès d'acide employé est perdu, mais encore il est nuisible dans les opérations de teinture et la préparation du bleu en liqueur ou autres prépa-

(*) Aussi comprend-on aisément que la quantité de vapeur formée parfois avant la fusion puisse faire détoner la masse lorsqu'elle est brusquement chauffée.

Digitized by Google

rations auxquelles sert la solution d'indigo; c'est pour cela que l'acide qui dissout le mieux l'indigo peut être payé, relativement à cet usage, plus cher que la quantité d'acide ordinaire qu'il représente (*).

11. Principales applications de l'acide sulfurique.

On se sert de l'acide sulfurique pour préparer les *acides sulfureux*, *chlorhydrique*, *azotique*, *tartrique*, *citrique*, *stéarique*, *margarique*, *oléique;* les *acides gras par distillation* et les *acides phosphorique*, *fluorhydrique* et *borique;* indirectement, à l'aide de quelques-uns de ces produits, l'acide sulfurique est nécessaire à la fabrication du *chlore*, de l'*acide carbonique* et des *eaux gazeuses* (**), des *bougies stéariques*, des *savons* et du *phosphore*.

On fabrique avec l'acide sulfurique une grande partie des *sulfates* suivants, pour les besoins de l'industrie, du commerce et de l'agriculture : *sulfates de soude*, *de potasse*, *d'ammoniaque* (*voy.* le traitement des eaux du gaz, 2e volume), *de chaux*, *d'alumine*, *de fer*, *de zinc*, *de cuivre*, *de quinine*, *de cinchonine*, ainsi que le *sulfate de mercure* destiné à la préparation du *chlorure* et du *bichlorure de mercure* (*mercure doux* et *sublimé corrosif*). On emploie l'acide sulfurique étendu de 8 à 10 parties d'eau pour déterminer l'oxydation du *fer* ou du *zinc*, la dissolution de l'oxyde formé, et en même temps *extraire de l'eau l'hydrogène* propre aux *aérostats*, aux *briquets à gaz*, au *chalumeau aérhydrique*, à fournir la *lumière du microscope à gaz*, à produire l'*hydrogène arsenié dans l'appareil de Marsh* et prouver la présence de l'arsenic dans diverses substances. La même réaction de l'acide sulfurique à 5 degrés sur des éléments de pile (zinc et cuivre) produit *un courant électrique* applicable *à l'argenture et à la dorure des métaux et alliages*, *à la galvano-*

(*) Suivant M. Orthier, le mélange d'azotate de potasse, 1 partie, et d'acide de Nordhausen, 2 à 3, donne, en réagissant sur le coton, le pyroxyle le plus soluble dans l'éther, contenant 0,1 d'alcool (*voy.* dans le 2e volume, *Chimie organique*, le chapitre *Cellulose*). L'acide sulfurique anhydre cristallisé n'a pas d'emploi dans les arts.

(**) Dans la préparation de l'eau de Seltz artificielle, de l'acide acétique destiné à augmenter la force du vinaigre, des acides tartrique et citrique, de la glucose, etc. Toutes les fois que ces produits doivent entrer dans la composition des substances comestibles, il faut se garder d'employer l'acide sulfurique obtenu par la combustion des pyrites, car il pourrait introduire de l'arsenic dans ces préparations pour lesquelles on réserve maintenant l'acide sulfurique obtenu en brûlant le soufre.

Digitized by Google

plastie et à la télégraphie électrique. L'acide sulfurique sert, par son pouvoir saturant, aux *essais alcalimétriques* et *acidimétriques* comme à l'*analyse des savons*. Son action dissolvante s'applique au *décapage du fer pour fabriquer le fer-blanc et les tôles zinguées* (*); pour *décaper et dérocher le cuivre, dans les hôtels des monnaies et blanchir les flans d'argent avant de les frapper*. On l'emploie dans les *essais des oxydes de manganèse*, l'*affinage de l'or et de l'argent*, le *dédorage* et le *désargentage du cuivre, du bronze et du laiton*, l'*essai de l'argenture électrochimique*, la *préparation de l'éther hydrique*, la *dissolution de l'indigo*, la *fabrication de la garancine*, l'*épuration de l'huile de colza*, la *coloration partielle des bois de placage*, la *confection du cirage anglais*, la *fabrication des sirops de fécule* et de la *glucose solide*, la *préparation du pyroxyle* (*cellulose azotique* ou *coton-poudre*) *et du pyroxyle soluble* (ou *collodion pour la photographie et la médecine*), de la *nitro-benzine*, du *parchemin végétal* (*voy.* le 2e volume). Il entre dans la *confection des briquets oxygénés*. Étendu de 500 parties d'eau, il produit du *sulfate de chaux sur les terres riches en calcaire* et très-éloignées des carrières à plâtre. On s'en sert pour *gonfler les peaux* et les *disposer au tannage*. Il *coagule vingt à trente fois son poids de sang*, qui devient bien moins putrescible, facile à dessécher et à conserver jusqu'au moment de le répandre comme engrais sur le sol. Une proportion de moitié ou des deux tiers moindre suffit pour *préserver*, dans les mêmes vues, l'*urine de la fermentation ammoniacale* ou saturer l'ammoniaque formée. On emploie l'acide étendu pour *saturer le sucrate de chaux des mélasses* et *aciduler les jus de betteraves dans la fabrication de l'alcool*, pour *dissoudre à chaud les tissus adipeux* et en *extraire le suif* (une très-faible solution de soude caustique est préférable). L'acide concentré ordinaire s'emploie dans le *traitement des huiles de schistes et des goudrons* pour en extraire, par distillation, des *hydrocarbures incolores;* il *peut changer ou détruire l'odeur désagréable des fûts envahis par les moisissures :* on mouille les parois de ces fûts avec un litre d'acide, qu'on laisse en contact pendant une heure, puis que l'on élimine par des rinçages à l'eau.

(*) Dans cette application, l'acide provenant de l'épuration des huiles, qui contient quelques millièmes de glycérine, enlève l'oxyde sans attaquer le métal. L'acide sulfurique provenant des pyrites employé dans le décapage du fer contient souvent assez d'arsenic pour former un dépôt noir sur le métal.

Digitized by Google

Depuis plusieurs années il se fait une consommation considérable, surtout en Angleterre, d'acide sulfurique, de 50 à 54°, pour rendre soluble le phosphate de chaux des nodules ou coprolithes (débris ou excréments des animaux des anciens âges du monde) et même des os de divers animaux de notre temps, en formant du biphosphate de chaux par des procédés décrits à l'article Engrais du 2e volume (*).

La qualité très-fortement hygroscopique de l'acide sulfurique concentré est fréquemment mise à profit dans les laboratoires pour *opérer des dessiccations à froid sous des cloches renfermant de l'air*, ou *dans le vide de la machine pneumatique*.

(*) Les usines situées à Barking, Plaistow, Deptford et Birmingham ont consommé en 1864, 24 160 000 kilogr. d'acide des chambres pour fabriquer 48 320 000 kilogr. de l'engrais livré aux agriculteurs sous le nom de superphosphate. Pour une de ces usines on a fait venir l'acide d'une fabrique assez éloignée dans des citernes doublées de plomb, installées sur des bateaux. L'acide soutiré dans des monte-jus est refoulé sur le quai, puis de là dans les réservoirs de l'usine au moyen de l'air comprimé par des pompes.

Digitized by Google

AFFINAGE DE L'OR ET DE L'ARGENT.

1. LINGOTS CUIVRE ET ARGENT. — 2. ALLIAGES D'OR ET D'ARGENT OÙ L'OR DOMINE. 3. MATIÈRES D'ARGENT CONTENANT DE L'OR.

Parmi les importantes applications qu'a fait naître la fabrication en grand de l'acide sulfurique, on doit compter l'affinage des matières d'or et d'argent. Cette industrie créée en France s'y est bientôt développée au point d'attirer pendant de longues années chez nous les lingots et les monnaies de métaux précieux à épurer du monde entier : nos habiles affineurs étant capables d'extraire, avec un bénéfice à partager avec leurs commettants, l'or que peut contenir l'argent dans la faible proportion de un demi à un millième.

Trois sortes distinctes de matières sont mises en lingots pour être livrés à l'affinage, après des essais contradictoires qui déterminent par un dosage exact l'or et l'argent contenus dans ces lingots.

Ces trois catégories comprennent : 1° les lingots contenant cuivre et argent; 2° les alliages d'argent et d'or où ce dernier métal domine; 3° les alliages d'or et d'argent où celui-ci est en plus fortes proportions.

1. Lingots cuivre et argent.

On fait fondre les lingots dans de grands creusets chauffés au coke, par des fourneaux à vent. La cheminée traînante reçoit les lingots afin de préparer la fusion en utilisant la chaleur des produits gazeux de la combustion. Deux ou trois centièmes d'azotate de soude projetés dans le creuset servent à oxyder les métaux étrangers (notamment le plomb), afin de les amener en scories à la superficie du bain. On enlève ces scories à l'aide d'une cuiller en tôle trouée, qui laisse retomber dans le creuset le métal fluide (*).

(*) Cette sorte de scorie ayant entraîné des globules métalliques, on la pulvérise ultérieurement avec les débris de creusets et les briques imprégnés de métaux précieux. On effectue le lavage de ces matières pulvérulentes sur des tables inclinées; les parties métalliques plus lourdes déposées sont refondues avec un peu de carbonate de soude, elles fournissent d'autres lingots destinés à un semblable affinage. Les ateliers d'affinage doivent être bien carrelés, ou

Digitized by Google

Lorsque l'écumage est terminé, la fusion étant complète, on met le métal sous forme de menue grenaille en le puisant dans le creuset au moyen d'une cuiller en fer, et le versant, avec une certaine adresse, en jets interrompus, dans un bain d'eau froide que contient un vase en tôle ayant environ 80^{c} de diamètre et 1 mèt. de profondeur. 100 kil. de ces grenailles sont traités par l'acide sulfurique à 64°, dans une chaudière hémisphérique en fonte ayant 1 mèt. de diamètre et 3^{c} d'épaisseur (fig. 92).

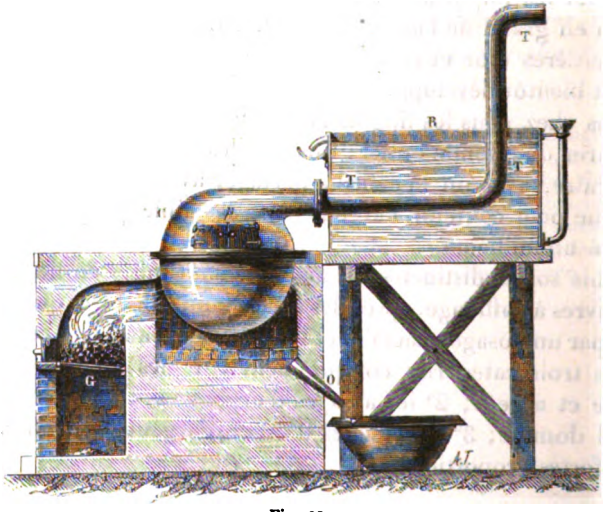


Fig. 92.

Un chapiteau en tôle plombée C muni d'une porte *p* recouvre la chaudière et se termine par un col à bride, auquel s'adapte un tuyau en plomb T, qui traverse un bassin R rempli d'eau, celle-ci est renouvelée à l'aide d'un entonnoir à tube latéral et d'un *trop-plein*, afin de refroidir le gaz acide sulfureux et les vapeurs, dont la condensation s'achève sous l'influence de l'acide azotique dans des chambres en plomb (*voy.* ci-dessus la *fabrication de l'acide sulfurique*) (*).

---

dallés en briques dures, ou bitumé ; ce sol est recouvert d'un grillage en bois, sur lequel les ouvriers en marchant laissent tomber sur le sol imperméable les matières adhérentes à leur chaussure, qui peuvent retenir quelques parcelles des métaux soumis à l'affinage.

(*) Cette condensation des gaz et vapeurs offre ici le double avantage de régénérer de l'acide sulfurique, applicable aux besoins de l'usine, et d'éviter les plaintes du voisinage, qu'incommodait naguère le libre dégagement de l'acide sulfureux, entraînant toujours de la vapeur globulaire d'acide sulfurique.

Digitized by Google

Les dispositions du fourneau sont ménagées de façon à prévenir les pertes qui pourraient avoir lieu par une fissure aux parois de la chaudière : on voit qu'en effet le foyer construit en avant a permis de séparer, par un autel, la cavité du fourneau sous la chaudière ; le fond de cette cavité dallé en briques très-compactes constitue une sole imperméable en pente légère, qui dirige, en cas de fuite, le liquide par une buse en fonte D dans un récipient d'où on le puise, ou bien on le fait écouler à volonté dans un plus grand réservoir.

La réaction de l'acide sulfurique oxyde les métaux, produit de l'acide sulfureux et des sulfates (d'argent et de cuivre, notamment); on ajoute successivement de nouvelles quantités d'acide sulfurique jusqu'à la disparition de toute la grenaille ; l'opération est ordinairement terminée en deux ou trois heures.

Si l'alliage traité contient moins de 0,9 d'argent, la dissolution est trouble, contenant des sous-sels bruns en suspension ; dans le cas où le titre de l'alliage varie de 0,90 à 0,95, la solution est limpide : dans ce cas, on soutire directement au moyen d'un siphon en platine (dont les deux branches recourbées le maintiennent amorcé à l'aide de deux bouchons mobiles, qu'on enlève par des tiges verticales, glissant dans des guides le long de chacune de ces branches); dans le 1er cas on puise avec une cuiller en cuivre le liquide trouble, pour le faire écouler par une gouttière dans un bassin en plomb, muni d'un robinet de décantation à 5 centimètres au-dessus du fond ; l'on ajoute à peu près un volume égal de solution de sulfate de cuivre, marquant 34 à 36° (Baumé), provenant d'une opération précédente, puis on fait injecter de la vapeur d'eau par un tube barboteur en plomb. Les sous-sels se trouvant dans un liquide plus étendu et chaud, se dissolvent après avoir cessé l'injection de vapeur ; on maintient la température en recouvrant le bassin ; après un repos de deux ou trois heures, on soutire par le robinet, au-dessus du fond, la solution claire, dans un autre bassin en plomb épais de 3 à 4 millimètres.

C'est dans ce bassin aux liquides clairs que doit avoir lieu la précipitation de l'argent ; on l'effectue en ajoutant en excès des rognures de lames de cuivre rouge : ce métal décompose le sulfate d'argent, il se forme du sulfate de cuivre, et l'argent est précipité en masse blanchâtre grenue, comme spongieuse ; on favorise la réaction en remuant sans cesse les rognures de cuivre, afin de renouveler les surfaces de contact, en dégageant le précipité.

Digitized by Google

La réaction est complète lorsque le liquide dont la couleur est devenue bleu foncé, ne contenant plus d'argent, ne donne aucun précipité dans un essai par une solution de sel marin. On soutire au siphon le liquide pour le faire écouler dans des récipients en plomb (*), où on laisse déposer les traces d'argent en suspension qui ont pu être entraînées. La solution limpide est employée pour fabriquer le sulfate de cuivre (**).

Le précipité d'argent (en terme d'atelier *chaux d'argent*) doit être soumis à un lavage complet : on le dépose à cet effet sur le fond criblé de trous très-petits, d'une sorte d'auge doublée de plomb, ayant environ $1^{m},20^{c}$ de longueur, 1 mèt. de largeur et 35^{c} de profondeur, reposant sur un bassin ayant même section, mais dont la profondeur est de $1^{m},30^{c}$; tout autour des parois internes, à la partie supérieure de l'auge, est disposé un tube en plomb offrant un très-grand nombre de petites ouvertures, par lesquelles jaillissent des filets d'eau chaude (dès qu'on ouvre par un robinet la communication avec une cuve plus élevée pleine d'eau chauffée par la vapeur), formant ainsi un arrosage général sur le précipité d'argent. Ce qui peut être entraîné du précipité par les petits trous se dépose dans le bassin inférieur; l'eau de lavage est de temps à autre décantée par un robinet à quelques centimètres au-dessus du fond.

Le précipité d'argent bien lavé est porté dans le *boisseau* en forme de pyramide tronquée d'une presse hydraulique; on pose sur la masse spongieuse remplissant ce vase trois coins d'argent, et l'on soumet à une pression très-énergique qui partage toute la masse comprimée, en quatre prismes ou lingots, ayant acquis assez de cohésion pour être maniés et portés directement aux creusets, afin de les fondre et de les couler dans des lingotières plates offrant une cavité rectangulaire.

(*) C'est dans ces récipients que l'on puise la solution cuivrique, destinée à étendre, comme nous l'avons dit plus haut, le liquide provenant de la dissolution des grenailles d'argent.

(**) Cette fabrication est très-simple; il suffit, en effet, de faire concentrer les liqueurs au point où une petite quantité mise dans une soucoupe donne par le refroidissement une abondante cristallisation. Alors on décante dans de grands bacs peu profonds, doublés de plomb, où l'on obtient de menus cristaux; l'eau mère concentrée de même fournit une deuxième cristallisation moins pure contenant du sulfate de fer; une troisième ou quatrième cristallisation laisse des eaux mères incristallisables, formées d'acide sulfurique brun, que l'on peut épurer par une dernière concentration dans un vase de platine.

Quant aux cristaux de sulfate de cuivre, on les raffine méthodiquement en les faisant dissoudre à chaud, et versant la solution aqueuse dans des cris-

Digitized by Google

2. Alliages d'or et d'argent où l'or domine.

Il faut d'abord amener cet alliage à un titre représentant pour 10 d'or, 25 d'argent, ce qui est facile, à l'aide d'un simple calcul, en fondant ensemble des lingots d'argent contenant de l'or, avec des lingots d'or contenant de l'argent, les uns et les autres ayant été titrés et numérotés d'avance.

On fait fondre au creuset, on met en grenailles comme nous l'avons dit ci-dessus, et l'on traite dans la chaudière (fig. 92) une quantité de ces grenailles contenant environ 30 kil. d'or : lorsque la réaction de l'acide sulfurique est terminée, on laisse reposer quelques instants la solution (qui d'ailleurs est limpide, la matière étant riche en or), puis on décante au siphon pour faire couler le liquide dans un bassin doublé de plomb; l'or non attaqué reste au fond de la chaudière (*). On ajoute dans celle-ci assez d'acide sulfurique pour immerger le dépôt et le recouvrir de un ou deux décimètres de liquide, on porte à l'ébullition que l'on soutient pendant 1 heure, on couvre le feu, puis on extrait l'acide surnageant, à la cuiller (**). On enlève le dépôt d'or, on le place dans des terrines où il est soumis à une vingtaine de lavages à l'eau par touillages et décantations. Cette opération s'effectue sur une table à rebords doublée de plomb, en pente légère, aboutissant à un bassin au fond duquel se déposent les parcelles d'or entraînées par l'eau.

On s'assure que le lavage est suffisant, lorsqu'une petite quantité de l'eau surnageant le dépôt ne donne plus de précipité par la solution de chlorure de sodium.

La poudre d'or lavée est soumise une deuxième fois à l'action de l'acide sulfurique bouillant, pendant 1 heure (opération qu'on

---

tallisoirs en plomb soutenus par un bâti à claire-voie, afin de faciliter le refroidissement. Afin d'obtenir des cristaux assez volumineux, on donne aux cristallisoirs une profondeur de 80 à 90 cent., une largeur de 45 à 50 cent. et une longueur plus ou moins grande de 4 à 8 mètres. On peut éviter la formation de menus cristaux superficiels (comme je l'ai fait pour le borax) qui en tombant déprécient les gros cristaux, en versant sur le liquide de l'eau bouillante en une couche d'un ou deux centimètres, qui reste surnageante et s'oppose à la production des cristaux superficiels.

(*) Une petite quantité d'or 1,5 à 2 pour 100 se trouve entraînée avec le liquide dans le bassin où il se dépose; on le retire après avoir effectué quelques opérations.

(**) Cet acide, très-peu chargé d'argent, est mis en réserve pour servir à d'autres dissolutions.

Digitized by Google

désigne dans les usines sous le nom de *deuxième poussée*); le dépôt d'or est comme la première fois, et avec les mêmes soins, soumis à des lavages complets à l'eau (*); il ne reste plus qu'à soumettre à la fusion dans un creuset de plombagine l'or pulvérulent, en y ajoutant un peu de borax (borate de soude) (**).

3. Matières d'argent contenant de l'or.

Ces lingots sont fondus au creuset et mis en grenailles, comme nous l'avons dit plus haut (***); on les traite dans la chaudière en fonte (fig. 92, p. 310) par l'acide sulfurique, et lorsque la dissolution est complète, on décante au siphon pour extraire l'argent, par les rognures de cuivre, comme nous l'avons expliqué plus haut. Quant au dépôt resté au fond de la chaudière, il contient de l'or, plus un peu d'argent et de cuivre. Ce dépôt est lavé par touillages et décantations, puis on le refond au creuset afin de le mettre sous la forme d'un lingot; celui-ci se trouve riche en or, pauvre en argent et en cuivre, c'est-à-dire dans les conditions où doit s'effectuer le traitement indiqué ci-dessus (p. 310) pour les matières d'or et d'argent où l'or domine.

L'opération que nous venons de décrire eut une grande importance, surtout à l'époque peu éloignée où les pièces de monnaie de 5 francs frappées en France sous le premier Empire et la Restauration furent soumises aux opérations de l'affinage en grand; car ayant été fabriquées dans nos hôtels de monnaies avec de l'argent mal affiné, elles contenaient des proportions d'or qui, bien que minimes, suffisaient pour offrir à nos affineurs un bénéfice très-notable. Les divers produits du commerce des métaux précieux et certaines monnaies étrangères présentent d'ailleurs de fréquentes occasions de réaliser encore de semblables bénéfices.

(*) Lorsqu'on veut obtenir de l'or *absolument pur*, ou à 1000 millièmes, on le soumet à un dernier traitement par l'acide azotique, puis on lave, etc.

(**) Quant à l'acide sulfurique qui a dissous l'argent, on en sépare ce métal au moyen des rognures de cuivre, comme nous l'avons dit plus haut.

(***) S'il s'agissait de monnaies d'argent, comme elles offriraient assez de surface à l'action de l'acide sulfurique, on les traiterait directement par cet acide, sans les réduire en grenailles.

Digitized by Google

ACIDE SULFHYDRIQUE.

1. COMPOSITION, PROPRIÉTÉS. — 2. PRÉPARATION. — 3. APPLICATIONS. 4. DÉSINFECTION.

1. Composition, propriétés.

L'acide sulfhydrique, appelé parfois *hydrogène sulfuré*, est composé de soufre et d'hydrogène unis à équivalents égaux ; on doit donc le représenter par la formule HS. Son poids équivalent est égal à $12,5+200=212,5$.

Cet acide est incolore, gazéiforme à la température ordinaire ; sa densité est égale à 1191 (l'air pesant 1000); il se liquéfie à la même température sous une pression de 16 atmosphères et forme alors un liquide très-mobile, plus léger que l'eau : son poids spécifique est, en effet, égal à 900, celui de l'eau étant 1000. Le gaz sulfhydrique agit sur les couleurs bleues végétales, notamment sur le tournesol, comme un des acides à faible réaction (acides carbonique, borique, etc.); la nuance devient vineuse, mais ne passe pas au rouge orangé ou clair comme avec les acides énergiques (sulfurique, azotique, chlorhydrique, phosphorique, etc.). Une température élevée décompose l'acide sulfhydrique ; il suffit de le faire passer très-lentement dans un tube en porcelaine chauffé au rouge vif pour que le soufre se précipite dans le gaz. L'acide sulfhydrique peut être allumé dans l'air : il brûle en développant une flamme bleue et produit alors de l'acide sulfureux, plus de la vapeur d'eau. Si l'oxygène ne se trouve pas en excès, une partie du soufre se sépare en échappant à la combustion.

L'acide sulfhydrique, condensé dans les terres humides et divers corps poreux, cède une portion de son hydrogène à l'oxygène de l'air, forme de l'eau et laisse un dépôt de soufre.

L'eau pure (exempte d'air ou d'oxygène) dissout de 2,5 à 3 fois son volume de gaz sulfhydrique sans le décomposer ; mais en chauffant cette solution, on en fait dégager tout le gaz. L'alcool peut dissoudre 2 fois plus d'acide sulfhydrique que l'eau.

L'odeur de l'acide sulfhydrique est excessivement forte et fétide ; elle domine dans le gaz non épuré de la houille comme

Digitized by Google

dans une foule de matières en putréfaction, dégageant cet acide libre ou combiné avec l'ammoniaque. L'acide sulfhydrique présente des propriétés tellement délétères, que si l'air en contient seulement un centième de son volume, il peut faire périr un chien qui respire ce mélange.

Le chlore décompose à l'instant l'acide sulfhydrique, en formant de l'acide chlorhydrique avec l'hydrogène, et mettant le soufre en liberté. C'est un des moyens d'arrêter les funestes effets de l'asphyxie, ou plutôt de l'empoisonnement par ce gaz ou ses composés (sulfhydrate d'ammoniaque), auxquels sont exposés les ouvriers vidangeurs; mais il faut ménager avec soin l'emploi du chlore, qui est délétère lui-même. Le brôme et l'iode produisent des effets semblables par leur contact avec l'acide sulfhydrique.

Une très-faible proportion du même acide, suffisante cependant pour répandre dans l'air une odeur infecte, est sans inconvénient pour la santé des hommes, ainsi qu'on l'observe en Italie dans les fabriques d'acide borique des Maremmes de l'ancien duché de Toscane et dans les divers établissements d'eaux *sulfureuses* naturelles ou artificielles.

2. Préparation.

On obtient facilement le gaz acide sulfhydrique en faisant d'abord réagir 28 parties, en poids, de limaille de fer sur 16 parties de soufre divisé; le mélange humecté s'échauffe, on le remue, et, au bout de vingt-quatre heures, on le traite, dans un flacon à tube de dégagement, par de l'acide sulfurique étendu ou de l'acide chlorhydrique. Le gaz, dans ce cas, est mêlé d'hydrogène provenant de la réaction d'un peu de fer métallique. Si l'on a besoin d'un gaz pur, il faut traiter dans un appareil semblable le sulfure d'antimoine naturel, en poudre, par l'acide chlorhydrique, que l'on ajoute graduellement à l'aide d'un tube plongeant ou d'un tube en S; il est utile de chauffer un peu le flacon ou le ballon pour faciliter la décomposition et hâter le dégagement.

Dans les deux cas l'acide sulfurique étendu détermine la réaction sur le métal du sulfure s'oxydant aux dépens de l'oxygène de l'eau, et formant un sulfate de protoxyde, tandis que l'hydrogène s'unit à 1 équivalent de soufre, et constitue l'acide sulfhydrique HS.

Digitized by Google

3. Applications.

L'acide sulfhydrique pur n'est guère utilisé que dans les laboratoires de chimie, où l'on s'en sert fréquemment pour précipiter divers métaux de leurs solutions et pour les distinguer entre eux par les colorations spéciales qu'affectent leurs sulfures. C'est ainsi que l'acide sulfhydrique décèle la présence des composés solubles et insolubles contenant de l'oxyde de plomb; réciproquement, ces composés blancs indiquent, par la coloration noire irisée qu'ils prennent, la présence de l'acide sulfhydrique. Le plomb et l'argent métalliques sont eux-mêmes attaqués, sulfurés à la superficie et teints en noir par le même acide.

L'acide sulfhydrique, ou plus ordinairement les sulfhydrates alcalins (solutions des sulfures de sodium, de potassium, etc.), caractérisent les eaux *minérales sulfureuses* naturelles ou artificielles. Les baignoires métalliques qui doivent contenir ces eaux *sulfureuses* sont ordinairement construites en zinc; si on les confectionnait en cuivre ou en plomb, elles seraient attaquées et noircies. Par la même raison, on remplace dans les peintures le carbonate de plomb (*céruse*) par l'oxyde de zinc (le sulfure de zinc étant blanc, on conçoit que l'hydrogène sulfuré ne puisse dans ce dernier cas brunir la peinture). Cette application a pris depuis quelques années une extension considérable : nous décrirons plus loin les appareils perfectionnés que l'on emploie pour la fabrication du *blanc de zinc*.

4. Désinfection.

L'odeur excessivement désagréable et forte de l'acide sulfhydrique, ses propriétés délétères, l'action qu'il exerce soit sur les peintures à base de carbonate de plomb, soit sur les pièces d'argenterie qu'il noircit promptement, ont fait depuis quelques années reconnaître l'utilité des procédés désinfectants capables de combattre ces effets. Tels sont un dégagement ménagé de chlore agissant comme nous venons de le dire, et mieux encore l'emploi des solutions d'hypochlorite de chaux ou de soude.

On désinfecte économiquement les matières fécales en décomposant l'acide sulfhydrique et le sulfhydrate d'ammoniaque que ces matières renferment par des solutions de sulfate de sesquioxyde de fer et d'oxyde de cuivre (résidus de diverses opérations

Digitized by Google

de décapage ou de cristallisation des *couperoses*), ou à l'aide du sulfate, ou encore du chlorure de zinc, et l'on fait absorber le surplus des gaz infects et véhicules d'autres mauvaises odeurs, au moyen d'une poudre de terre végétale calcinée en vases clos ou d'argile, charbonneuse, en employant par exemple le résidu de la distillation du schiste bitumineux appelé *boghead* (*voy.* fin du 2e volume, *Engrais*, *Huiles de schistes* et *Gaz d'éclairage*).

Digitized by Google

ALUN, SULFATE D'ALUMINE, SULFATE DE FER.

1. COMPOSITION. — 2. VARIÉTÉS COMMERCIALES, PROPRIÉTÉS. — 3. ÉTAT NATUREL, EXTRACTION. — 4. FABRICATION. — 5. COMPOSITIONS COMPARATIVES ET APPLICATIONS DES ALUNS ET DU SULFATE D'ALUMINE CRISTALLISÉ. — 6. COMPOSITION, PROPRIÉTÉS DU SULFATE DE FER; PRÉPARATION ET APPLICATIONS DES SULFATES DE FER DU COMMERCE. — 7. ENCRE USUELLE.

1. Composition.

L'alun, qui est un des sels les plus anciennement employés dans une foule de recettes empiriques des arts industriels, est formé de deux sulfates : 1 équivalent de sulfate d'alumine jouant dans la combinaison le rôle d'acide, et 1 équivalent de sulfate de potasse représentant une base ; ce dernier est souvent remplacé par 1 équivalent de sulfate d'ammoniaque. L'alun, livré presque toujours en cristaux, contient 24 équivalents d'eau.

On peut représenter par les formules suivantes les aluns de potasse et d'ammoniaque :

Alun de potasse $(KO,SO^3)+(Al^2O^3,3SO^3)+24HO$.
Alun d'ammoniaque $(AzH^3,HO,SO^3)+(Al^2O^3,3SO^3)+24HO$.

Ces deux aluns, parfois simultanément formés dans les fabriques où l'on mélange les deux sulfates de potasse et d'ammoniaque, peuvent en effet cristalliser ensemble en diverses proportions.

Les sulfates des sexquioxydes basiques de fer, de manganèse et de chrôme isomorphes avec l'alumine, peuvent également constituer des aluns avec les sulfates de potasse et d'ammoniaque, s'adjoindre aux aluns précités, et donner lieu à des aluns de composition plus ou moins complexe (*voy.* plus loin *Soude*, *Alumine* et *Aluminate de soude*).

2. Variétés commerciales, propriétés.

Alun à base de potasse. — On en distingue trois variétés : l'*alun* ordinaire, le plus usuel, l'*alun de Rome* ou *cubique*, et l'*alun aluminé*.

Digitized by Google

L'alun ordinaire est en cristaux octaédriques blancs, diaphanes, un peu efflorescents à l'air sec; son poids spécifique est égal à 1,710 (l'eau pesant 1000 sous le même volume); il a une saveur acide, astringente; sa réaction est acide; 100 d'eau à la température de 15° en dissolvent environ 6,5 et jusqu'à 133 à la température de l'ébullition. L'alun peut être fondu à chaud dans son eau de cristallisation, et se prendre en masse par le refroidissement; il constitue alors l'*alun de roche*. Chauffé de façon à vaporiser l'eau de cristallisation, il se boursoufle beaucoup, acquiert une opacité due à l'air interposé, et une résistance notable à l'action dissolvante de l'eau. Calciné au rouge, l'alun perd l'acide sulfurique (décomposé en oxygène et acide sulfureux) qui était uni avec l'alumine; celle-ci reste avec le sulfate de potasse. Si l'on poussait la température au rouge blanc, la réaction de la potasse sur l'alumine pourrait déterminer la décomposition du sulfate de potasse et ferait disparaître l'acide sulfurique.

L'alun de Rome ne diffère du précédent que par sa forme cristalline, cubique, et un léger excès d'alumine; il se conserve dissous dans l'eau froide et jusqu'à la température de 42°; mais la solution, chauffée à 43° et au-dessus, laisse précipiter de l'alun aluminé insoluble, et conserve à l'état soluble l'alun octaédrique ordinaire.

L'alun de Rome ou cubique est moins acide que l'alun ordinaire, surtout lorsque ce dernier retient quelques traces d'eaux mères contenant presque toujours un excès d'acide. L'alun de Rome obtenu au contraire en présence d'un petit excès d'alumine et d'oxyde de fer, exclusivement à l'état de peroxyde, ne contient jamais de sel de fer soluble. Ces deux conditions lui donnent une plus grande valeur, surtout pour les teintures en nuances délicates.

Dans les localités où on le prépare, notamment à la Tolfa, près de Rome, on emploie comme matière première une roche (*alunite*, *pierre d'alun*) composée de sulfate de potasse et de sous-sulfate d'alumine $(KO,SO^3)+(Al^2O^3,SO^3)$. Afin de déterminer la séparation d'une partie de l'alumine et la formation de l'alun soluble, on chauffe dans des fours cette sorte de minerai jusqu'à ce qu'il dégage un peu d'acide sulfureux.

On peut alors faire dissoudre dans l'eau l'alun

$$(KO,SO^3)+(Al^2O^3,3SO^3)+24HO,$$

tandis que l'excès d'alumine et le peroxyde de fer se déposent

Digitized by Google

dans des chaudières en plomb. La solution concentrée à la température de + 40° c^r. laisse par le refroidissement cristalliser l'alun sous forme de cristaux cubiques.

Ces cristaux ont ordinairement une teinte rosée due à de légères proportions de peroxyde de fer qui ne peut nuire, parce qu'il est insoluble : il contribue plutôt à augmenter la valeur commerciale de ce produit qu'il caractérise aux yeux des acheteurs par sa coloration rougeâtre.

On parvient sans peine à imiter artificiellement l'alun de Rome en ajoutant un ou deux centièmes de carbonate de potasse à l'alun ordinaire en solution; on forme ainsi un précipité de sous-sulfate d'alumine qui se redissout par l'agitation, et détermine au bout de quelques jours la précipitation du sesquioxyde de fer. On peut, en concentrant le liquide à basse température (40°), obtenir une cristallisation d'alun cubique; mais afin de lui donner, en outre, l'apparence de l'alun exotique, on y ajoute quelques millièmes de peroxyde de fer que l'on répartit à la superficie des cristaux en faisant tourner sur son axe un tonneau à demi plein de ce mélange.

La formation du sous-sulfate d'alumine et d'un peu de sulfate de chaux résulte encore de l'emploi, pour dissoudre l'alun ordinaire, des eaux naturelles contenant du carbonate de chaux, et explique la perte éprouvée, dans ce cas, par le fabricant d'alun ou par le teinturier consommateur.

Alun ammoniacal. — La formule de sa composition est semblable à celle de l'alun ordinaire; il contient en centièmes plus d'alumine en raison du poids équivalent plus faible du sulfate d'ammoniaque (*). Cet alun a d'ailleurs à peu près toutes les propriétés de l'alun de potasse; l'action de la chaleur portée au rouge vif produit toutefois sur lui un effet différent, en ce qu'elle fait disparaître l'acide sulfurique et le sulfate d'ammoniaque; il reste de l'alumine pure; cependant lorsqu'on prépare en grand de l'alumine par ce procédé, il y reste 2 ou 3 centièmes d'acide sulfurique (*voy.* plus loin la *fabrication de l'aluminium*). On distingue aisément l'alun ammoniacal pur ou uni en proportions diverses à l'alun de potasse : il suffit, en effet, de le broyer avec de l'hydrate de chaux, pour qu'il se dégage de l'ammoniaque qui est mise en liberté. On pourrait même déterminer la

(*) Le sulfate d'ammoniaque (AzH^3,HO,SO^3) pèserait 825, tandis que l'équivalent du sulfate de potasse KO,SO^3 est égal à 1087,5.

Digitized by Google

proportion de cet alun dans le sel essayé, en chauffant le mélange de chaux, recueillant l'ammoniaque dans un volume connu d'acide titré en excès, puis constatant par une saturation complémentaire avec de la soude en solution titrée la proportion de l'acide que l'ammoniaque aurait elle-même saturée (*voy.* les *Essais alcalimétriques*).

Alun de soude. — Cet alun serait plus économique que les deux autres, quant au sulfate alcalin qui forme sa base, si sa plus grande solubilité (que l'industrie utiliserait seulement dans quelques cas) ne s'opposait à son extraction des eaux mères impures (*voy.* plus loin les *applications de l'alun*). L'alun de soude est formé, comme les deux autres, de 1 équivalent de sulfate alcalin, plus 1 équivalent de sulfate d'alumine, unis ensemble, et 24 équivalents d'eau de cristallisation.

Voici quelle est la composition comparative des aluns purs en centièmes :

Alun de potasse.		Alun ammoniacal.	
Potasse.....	10,82	Ammoniaque...	3,89
Alumine.....	9,94		11,90
Acide sulfurique...	33,77		36,10
Eau.....	45,47		48,11
	100,00		100,00

La plupart des aluns commerciaux contiennent, outre ces principes constituants, des proportions variables de sulfate de fer, sel qui est nuisible quand on veut donner aux étoffes des nuances délicates par la teinture; l'alun de Rome en renferme moins d'un demi-millième; on en a trouvé le double dans l'alun de Liége.

Il est cependant possible de purifier entièrement l'alun, comme nous l'avons vu plus haut : alors on le vend plus cher, sous la dénomination d'*alun épuré*, *à l'épreuve du prussiate.*

3. État naturel, extraction.

L'alun consommé en Europe nous est venu du Levant jusqu'au quinzième siècle. Cet alun, dit de *roche*, était fabriqué à *Rocca*, aujourd'hui *Edesse*. Jean de Castro, Génois, qui avait observé la fabrication de l'alun en Syrie, fut conduit à rechercher à la Tolfa le minerai d'alun, qu'il y découvrit. La fabrication de l'alun fut dès lors acquise à l'Italie. Dans le seizième siècle, on parvint à préparer l'alun au moyen des schistes pyriteux; enfin, pendant la Révolution française, les progrès de la science condui-

Digitized by Google

sirent à faire l'alun de toutes pièces. Chaptal fut le fondateur de cette industrie en France.

Dans les pays volcaniques, on rencontre de l'alun formé, sans doute, par la réaction de l'acide sulfurique sur les laves qui renferment de la potasse et de l'alumine, l'acide sulfurique étant produit par la combustion du soufre en contact avec l'air humide; cet alun peut, en outre, provenir de la calcination modérée du minerai (alunite), calcination que la chaleur du volcan opère. L'alun tout formé se rencontre à la Solfatare; on en trouve en Auvergne; la grotte d'alun du cap de Messine, près de Naples, le produit en efflorescences sur les parois de la caverne.

A la Solfatare, l'alun s'effleurit à la surface du sol; on augmente ces efflorescences en formant avec le terrain, des murs, des grottes et diverses autres dispositions qui multiplient les surfaces. Pour extraire l'alun, on lessive les portions du terrain qui en paraissent assez chargées. Les solutions sont évaporées dans des chaudières en plomb, encaissées dans le sol, dont la température est d'environ 40°. Par une première cristallisation, on se procure ainsi des cristaux d'alun pur, que l'on dissout et que l'on fait cristalliser de nouveau.

Ce procédé ne fournit pas des quantités considérables d'alun. La plus grande partie de l'alun du commerce résulte des procédés suivants.

4. Fabrication.

1° On se procure directement le sulfate d'alumine par un procédé très-simple qu'on nomme *fabrication de toutes pièces*. On choisit des argiles exemptes, autant que possible, de carbonate de chaux et de fer (à moins qu'on ne puisse les épurer économiquement par l'acide chlorhydrique étendu); on les calcine dans un four à réverbère pour en chasser l'eau, peroxyder le fer, et rendre l'alumine plus attaquable par les acides. L'expulsion de l'eau rend l'argile poreuse et capable d'absorber l'acide sulfurique par affinité capillaire. La peroxydation du fer rend l'oxyde formé moins soluble dans l'acide sulfurique. Enfin, le silicate d'alumine, en se contractant, perd sa consistance plastique, ce qui rend facile la pénétration de l'acide sulfurique; mais il faut éviter de calciner trop l'argile, car elle éprouverait alors une trop forte contraction qui s'opposerait à l'action de l'acide. On calcine l'argile dans des fours à réverbère, dont la flamme chauffe ensuite deux chaudières évaporatoires, et un bassin en plomb dans lequel

Digitized by Google

l'acide sulfurique est en contact avec les argiles calcinées. On pulvérise avec soin l'argile calcinée; la poudre, passée au travers d'un tamis en toile métallique, est mise en contact avec l'acide sulfurique. On prend pour 100 parties d'argile 40 parties d'acide sulfurique des chambres, à 52° ou 54° Baumé. Ce mélange est placé dans un bassin en dalles de grès dur, recouvert d'une voûte en briques. La fumée du four à réverbère passe sous cette voûte, et chauffe le mélange pâteux à 70° environ. Au bout de deux jours, pendant lesquels on a eu soin de le remuer souvent, on retire ce mélange et l'on procède à son épuisement dans les bassins en bois doublés de plomb, dont le fond a de 4 à 6 mètres de surface et dont la profondeur est d'environ 66 centimètres.

On délaye la matière dans l'eau; on laisse reposer, et l'on décante. Les premières solutions, qui marquent de 15 à 18°, sont soumises à l'évaporation; les eaux de lavage servent à lessiver de nouvelles matières, jusqu'à ce qu'elles aient atteint ce degré.

Quand, par l'évaporation, on a porté les solutions à 20° de l'aréomètre Baumé, on les conduit dans un bassin pour les éclaircir par le repos. On les décante ensuite afin de les évaporer de nouveau, jusqu'à 25, 40 ou 45°, suivant que l'on veut transformer le sulfate d'alumine en alun par le sulfate d'ammoniaque, ou par le sulfate de potasse, ou suivant qu'on veut le couler dans des lingotières plates en plomb pour le faire prendre en masse et le vendre à l'état de sulfate d'alumine compacte.

Sulfate d'alumine de première qualité. — On le prépare en France avec le kaolin qu'on tire du comté de Cornouailles (Angleterre).

Ce kaolin, riche en alumine, est préféré surtout en raison de ce qu'il est presque exempt de fer.

On le réduit en poudre et l'on passe au tamis, puis on le calcine sur la sole d'un four à réverbère, afin de peroxyder le fer tout en rendant la substance argileuse plus perméable. Il est nécessaire de remuer avec un ringard à lame fourchue, afin de multiplier et de renouveler la surface en contact avec l'air. Au bout de trois ou quatre heures, la nuance étant devenue rosée et régulière, on retire l'argile pulvérulente qui tombe devant le four et l'on recommence une opération semblable.

L'argile calcinée est mise dans une chaudière en tôle plombée, avec l'acide sulfurique, à 52 ou 54° Baumé; on entretient la température entre 100 et 150°, en agitant de temps à autre le mélange, que l'on fait couler ensuite, à l'aide de puisoirs et de

Digitized by Google

caniveaux en bois doublés de plomb, dans un bassin en plomb où s'opère le dépôt de silice et de l'argile non attaquée.

La solution claire est soutirée (*), puis rapprochée dans des chaudières plates en plomb, jusqu'au moment où une petite quantité mise sur un corps froid se prend en masse consistante par le refroidissement.

Alors tout le liquide est tiré au puisoir et versé dans de larges bassins en plomb (ayant environ 20 centimètres de profondeur); il se fige bientôt, et lorsqu'au bout de 10 à 15 minutes sa consistance est analogue à celle du suif, on divise, à l'aide de couteaux, toute la masse en petits blocs rectangulaires qui durcissent bientôt par le refroidissement et que l'on doit dès lors emballer en barils de bois blanc bien joints. On peut hâter le refroidissement en transportant ces prismes sur une nappe de plomb dans un atelier frais, mais non humide.

Certaines argiles contiennent jusqu'à 3 et 5 pour 100 de potasse et donnent par ces procédes 25 à 45 pour 100 de leur poids d'alun qu'il faut faire cristalliser avant de pousser la concentration jusqu'à l'état où le liquide se prendrait en masse.

Épuration du sulfate d'alumine. — Pour certains usages, notamment dans la teinture en nuances très-claires, ainsi que dans la papeterie fine, on recherche les aluns ou le sulfate d'alumine exempts de fer; le produit de l'opération que nous venons de décrire n'est pas assez pur : malgré la calcination qui a peroxydé le fer et l'a rendu moins attaquable, le sulfate obtenu donne des solutions légèrement ferrugineuses. On en sépare ordinairement une partie pour les applications spéciales; à cet effet, lorsque l'on a préparé la solution limpide qu'on vient de décanter, on y ajoute une solution de *prussiate et de potasse usuel* (cyanoferrure de potassium) en proportion suffisante et préalablement déterminée par un essai en petit. Le liquide devient bleu et dépose lentement du bleu de Prusse; il se forme une quantité proportionnelle d'alun dans la liqueur. Celle-ci est alors évaporée au degré convenable, et l'opération se termine comme pour le sulfate impur. Quant au précipité bleu, on le réunit sur un filtre tendu de toile, on le lave et on peut le livrer en pâte aux fabricants de papiers peints, ou le décomposer par la potasse pour régénérer le cyanure soluble (**).

(*) Les dépôts sont ensuite épuisés par des lavages méthodiques dont les produits les plus denses sont rapprochés à leur tour.

(**) On peut obtenir les sels d'alumine et l'alumine elle-même plus écono-

Digitized by Google

2° Le sulfate d'alumine s'obtient autrement dans les localités où, comme en Picardie, se rencontre abondamment du sulfure de fer disséminé dans des schistes alumineux. Le sulfure de fer seul, par une calcination ménagée, se transforme au contact de l'air en sulfates de protoxyde et de sesquioxyde de fer; mais, en présence de l'alumine, le sulfate de sesquioxyde de fer se transforme en sulfate d'alumine, et le sesquioxyde devient libre ou passe à l'état de sous-sulfate insoluble : de telle sorte qu'en ayant soin de prolonger assez longtemps l'opération pour que la majeure partie soit peroxydée, on obtient du sulfate d'alumine en très-grande proportion.

3° On rencontre presque toujours dans le schiste alumineux le plus convenable, des cristaux de sulfate d'alumine et de fer (alun de plume). Après avoir extrait ce schiste, on l'abandonne plus ou moins longtemps au contact de l'air, puis on le grille. Pour quelques schistes plus altérables, comme l'est celui de Frienwalde, l'opération du grillage n'est point nécessaire; il suffit de l'exposer pendant un an à l'air pour que le bisulfure de fer soit graduellement transformé par l'oxygène en sulfate, plus un excès d'acide ; mais ce sont des cas exceptionnels. Le grillage se fait en tas, sur une aire battue et dont le sol est en pente vers une rigole, au moyen de laquelle les eaux pluviales vont se rendre dans un bassin.

On dispose sur le sol un lit de fagots en une longueur de 33 mètres et une largeur de 2 ou 3 mètres; on recouvre ce lit d'une couche de schiste de 66 centimètres d'épaisseur; on allume les fagots au centre du tas, puis on conduit la combustion en ouvrant çà et là des évents au moyen de la pioche, pour rendre la combustion plus générale. On dispose ensuite une nouvelle couche de fagots au-dessus du lit de schiste; on recouvre les fagots d'une autre couche de schiste, et l'on attend qu'elle soit embrasée à son tour pour continuer l'élévation du tas qui doit se composer de huit à dix couches doubles, et se terminer par une couche de schiste très-menu destiné à garantir les tas des eaux pluviales. La combustion dure de quarante à soixante jours. Quand le schiste est chargé de bitume ou mêlé de houille, le pre-

---

miquement et plus purs en employant une sorte de minerai de fer : *bauxite*, riche en alumine attaquable par la soude, le carbonate et même le sulfate de soude (*voy.* les articles SOUDE et ses applications et *fabrication de l'aluminium*).

Digitized by Google

mier rang de fagots suffit; on n'en met donc pas d'autre, et alors on charge de schiste à mesure qu'on voit la flamme apparaître sur les divers points du tas.

La potasse que contient la cendre donne naissance à du sulfate de potasse, et, par suite, à de l'alun à base de potasse.

On peut remplacer le bois par de la houille, et alors il se forme un peu d'alun au moyen de l'ammoniaque provenant de la houille, qui donne du sulfate d'ammoniaque, et, par suite, de l'alun à base d'ammoniaque.

Les produits du grillage sont très-compliqués. Il se dégage du gaz sulfureux et du soufre, perdus pour la formation de l'alun; toutefois, le résidu retient beaucoup d'acide sulfurique combiné. Il doit contenir, outre le schiste et le sulfure de fer non altérés, du peroxyde de fer, du sous-sulfate de peroxyde de fer, du sous-sulfate d'alumine et de l'alun aluminé, produits qui sont tous insolubles. Il contient aussi du sulfate d'alumine, du sulfate d'alumine et de potasse, du sulfate d'alumine et d'ammoniaque, des sulfates de protoxyde et de peroxyde de fer, du sulfate de protoxyde de fer et d'alumine, enfin du sulfate de peroxyde de fer et de potasse. Ces produits, qui sont solubles, ne se rencontrent pas en même temps, sans doute, mais peuvent tous résulter de l'opération du grillage, et varier dans leurs proportions, selon sa durée et la température.

Les produits solubles que l'on cherche surtout à obtenir sont l'alun et le sulfate d'alumine. On soumet le schiste grillé à quatre lavages, par décantations, si la matière est très-divisée, et par filtrations méthodiques (comme on le fait pour la soude brute) quand elle est grenue.

Les solutions marquant 11 à 13° sont d'abord évaporées jusqu'à 36°, puis laissées en repos pendant six heures. Les sous-sels insolubles, surtout de peroxyde de fer, se déposent (*). Les solutions décantées sont versées dans des cristallisoirs où elles abandonnent une grande partie de l'alun tout formé. On les décante, puis on les concentre au degré convenable pour faire cristalliser le sulfate de fer. On laisse refroidir, et l'on obtient une première cristallisation. On reprend les eaux mères, on les concentre de

(*) Afin d'obtenir ensuite du sulfate de protoxyde plus pur en transformant le sulfate de sesquioxyde, il convient d'ajouter des rognures de tôle et de l'acide sulfurique: le fer s'oxyde en ramenant le persulfate à l'état de protosulfate et se dissout lui-même dans l'acide sulfurique formant une quantité additionnelle du sulfate de protoxyde de fer.

Digitized by Google

nouveau, et par le refroidissement on obtient une nouvelle quantité de sulfate de fer cristallisé. Enfin, une troisième opération donne encore des cristaux de sulfate de fer. Quand la liqueur n'est composée, pour la plus grande partie, que de sulfate d'alumine, et ne cristallise qu'avec difficulté à cause de sa consistance sirupeuse, on la concentre au point où elle se prend en masse par le refroidissement.

Le sulfate d'alumine étant obtenu par l'un de ces procédés, on le transforme en alun en le combinant avec 1 équivalent de sulfate de potasse ou de sulfate d'ammoniaque, ou même de l'un et l'autre de ces deux sels à la fois. On peut compléter l'équivalent de potasse ou d'ammoniaque avec d'autres sels, notamment avec le chlorure de potassium extrait des sels de varech, des eaux mères de la fabrication du chlorate de potasse, du raffinage des potasses ou des salins de mélasses, ou enfin avec les composés de potasse tirés soit des eaux mères des salines par le procédé de M. Balard, soit du gisement des sels de Stassfurt (*voy.* p. 356 à 368).

Le sulfate d'ammoniaque employé pour faire l'alun provient surtout du traitement des produits de la distillation des urines putréfiées, des eaux ammoniacales du gaz-light, et de la carbonisation des matières animales dans des appareils distillatoires. Le sulfate de potasse résulte des fabrications de l'acide sulfurique, de l'acide azotique, du raffinage des sels de varech, de l'épuration des potasses, des eaux mères des marais salants, et des salines, etc. Il faut déterminer, par un essai, la richesse de ces sulfates ainsi que celle du sulfate d'alumine que l'on veut traiter. Un moyen très-simple, usité dans quelques fabriques, consiste à traiter à chaud le sulfate de potasse en poudre fine par 10 fois son poids d'eau de brevetage (solution de sulfate d'alumine à 45°, saturée d'alun), ou le sulfate d'ammoniaque par 12 fois son poids de cette solution; le refroidissement du liquide donne des cristaux d'alun, dont le poids indique la quantité équivalente du *cristalliseur* (sulfate de potasse ou d'ammoniaque) pur.

D'après l'essai des deux matières, on calcule le poids de chacune d'elles dans la composition du mélange destiné à former l'alun.

On s'occupe alors d'obtenir l'alun à l'état de petits cristaux, afin que par des lavages méthodiques à froid on puisse le débarrasser des sels étrangers. Ces cristaux purifiés sont ensuite, par une dissolution à l'eau bouillante ou à la vapeur et une cristalli-

Digitized by Google

sation spéciale, mis sous la forme d'alun cristallisé en grandes masses.

Le mélange des sels doit se faire dans des liqueurs assez concentrées pour que l'alun formé se précipite. Quand on se sert de sulfate de potasse, on le fait dissoudre dans de l'eau bouillante; quand on emploie le sulfate d'ammoniaque, on fait la dissolution à froid; enfin, quand on emploie les deux sels, on les dissout dans l'eau à la température de 45° C., en mélangeant 4 parties de sulfate d'ammoniaque avec une de sulfate de potasse. On mélange les solutions avec le sulfate d'alumine dissous dans l'eau tiède, en agitant continuellement; l'alun se forme et se dépose en poudre grenue; on laisse reposer la masse, puis on décante l'eau mère; celle-ci, évaporée dans une chaudière peu profonde et agitée lentement, sans cesse, avec des *rabots* (agitateurs en bois à longs manches), donne un alun grenu comme le premier. On réunit ces aluns dans des caisses filtrantes, et on les lave d'abord avec les eaux impures des lavages précédents, puis avec des eaux qui contiennent de moins en moins du sulfate de fer, mais toujours saturées d'alun. On termine en les lavant avec de l'eau saturée d'alun presque pur, et enfin avec une petite quantité d'eau pure. Le liquide du premier lavage évaporé donne du sulfate de fer par cristallisation; les autres servent à laver un nouvel alun; le dernier donne la solution d'alun pur dont on a besoin pour un raffinage subséquent.

On donne à l'alun la forme commerciale en le faisant dissoudre dans l'eau de manière que la solution marque 48 à 50° Baumé. Cette solution bouillante obtenue en faisant barboter la vapeur dans un bassin contenant l'alun suspendu dans une trémie en bois doublé de plomb, est portée dans des cristallisoirs où la plus grande partie se prend en masse de cristaux volumineux, par le refroidissement. Les cristallisoirs sont formés de trois pièces : un fond circulaire revêtu d'une lame de plomb, et des parois susceptibles de se démonter en deux parties égales au moyen de boulons d'assemblage. Ces cristallisoirs ont la forme d'un cône tronqué, dont le fond forme la grande base. Quand la cristallisation est opérée, on retire l'eau mère à l'aide d'un siphon, on démonte le cristallisoir, et on divise les masses avec un merlin ou au moyen d'une scie. L'alun s'expédie dans cet état et peut servir à presque toutes les opérations de la teinture. Cependant, comme il contient encore un peu de sulfate de fer, et pourrait donner sur la soie des nuances ternes,

Digitized by Google

on a soin, pour cet emploi et quelques autres teintures à nuances claires, de raffiner l'alun à l'*épreuve du prussiate :* en effet, il ne doit pas bleuir, quand on arrose ses cristaux mis en poudre avec une solution de cyanoferrure de potassium.

Pour atteindre ce terme de pureté, on fait redissoudre l'alun et l'on porte la solution à 30° Baumé. Cette liqueur, versée dans les cristallisoirs, y dépose des cristaux peu volumineux, d'une pureté parfaite. Les eaux mères, très-abondantes, servent à dissoudre et raffiner l'alun brut (*).

Alun de Rome. — On se procure cet alun en employant l'*alunite*, minéral dont la densité est de 2700 ; voici sa composition indiquée par Cordier :

2 équivalents de	sulfate de potasse.....	2180	ou pour 100	18,53
2 »	sulfate d'alumine.....	4284	»	38,50
5 »	hydrate d'alumine.....	4895	»	42,97
1 »	d'alunite =.....	11359	»	100,00

Pour amener ce composé à l'état d'alun, il faut lui enlever 5 équivalents d'hydrate d'alumine.

Mais cette composition de l'alunite pure se complique dans l'alunite ordinaire par des mélanges de silice, d'oxyde de fer, et souvent d'alumine en excès, comme on le voit par le tableau suivant :

COMPOSITION des alunites.	TOLFA. (Vauquelin.)	TOLFA. (Klaproth.)	HONGRIE. (Klaproth.)	MONTIONE. (Descotils.)	MONT-DORE. (Cordier.)
Acide sulfurique..	25,0	16,5	12,05	35,6	27,3
Alumine.....	43,9	19,0	15,15	40,6	34,8
Potasse.....	3,1	4,0	2,10	13,8	5,8
Eau.....	4,0	3,0	7,10	10,0	3,7
Silice.....	24,0	56,5	62,03	»	28,4
Oxyde de fer.....	»	»	»	»	1,4
Perte.....	»	1,0	1,77	»	1,6

L'alunite impure est amorphe, rougeâtre ou jaunâtre ; pure, elle est blanche et cristalline. Exposée à la chaleur, elle perd son eau à une température inférieure au rouge brun. Au rouge, le

(*) Il est rare que les eaux qu'on emploie à ces dissolutions ne contiennent pas un peu de carbonate de chaux ; il y a donc toujours une petite quantité d'alun décomposé : l'alun aluminé se dépose. La perte résultant de cette cause est variable ; elle peut aller jusqu'à 0,02 de l'alun pur, à chaque dissolution. On pourrait l'éviter en se servant d'eau distillée ou de vapeur barbotant dans l'eau ordinaire préalablement bouillie et déposée.

Digitized by Google

sulfate d'alumine se décompose en alumine qui reste, et en acide sulfureux et oxygène qui s'exhalent. A la température blanche, le sulfate de potasse se décompose lui-même en acide sulfureux et oxygène, la potasse se combinant avec l'alumine ou la silice. L'eau est sans action sur l'alunite; mais, dès que celle-ci est déshydratée par la calcination, l'eau l'attaque aisément et dissout l'alun. Si l'alunite avait été trop fortement chauffée, l'eau ne pourrait plus l'attaquer.

Il est donc facile d'expliquer le traitement de l'alunite pour en extraire l'alun : le minerai divisé en fragments est calciné en tas, ou dans les fours à réverbère; dans ce dernier cas, on la casse en morceaux plus menus.

La calcination présente une difficulté que l'on ne peut guère lever qu'en faisant usage d'un four à réverbère : la pierre doit être assez chauffée pour perdre son eau, et non au point où le sulfate d'alumine se décompose. Dans le grillage en tas ou en fours coulants, on est forcé d'employer la pierre en assez gros morceaux, ce qui ne permet aux parties centrales d'être portées à la température convenable qu'autant que les parties extérieures sont chauffées au rouge. De là une perte qu'on évite dans les fours à réverbère, en opérant sur l'alunite en poudre qu'on remue fréquemment.

L'alunite calcinée est étendue sur une aire battue, entourée d'une rigole aboutissant à un récipient. On arrose les couches d'alunite et l'on en forme un tas plus ou moins considérable. La masse peu à peu se délite et se réduit en pâte; au bout d'un ou de deux mois, on la soumet au lessivage, qui donne des solutions saturées d'alun et un résidu boueux. Les solutions évaporées dans des chaudières en plomb donnent de l'alun octaédrique, cubo-octaédrique ou cubique, suivant les circonstances de température. Dans les premiers moments de la cristallisation, l'alun est en octaèdres, il passe ensuite au cubo-octaèdre et enfin au cube, à mesure que la liqueur se refroidit.

On conçoit, d'après les observations de Leblanc et celles de Darcet, que l'alun de Rome, dissous à froid en présence d'une grande quantité d'alumine, doit être de l'alun cubique.

Il serait donc facile, en ajoutant à l'alun ordinaire un peu d'alumine en gelée, ou de carbonate de potasse, comme nous l'avons dit plus haut, de le transformer en alun cubique, pourvu que la solution fût chauffée seulement à 40°, et que l'évaporation s'opérât à cette température. Dans la plupart des opérations ci-

Digitized by Google

après indiquées, l'alun ordinaire peut remplacer l'alun cubique, comme Thénard et Roard l'ont prouvé par de nombreux essais comparatifs ; cependant, le préjugé favorable à l'alun de Rome ne put être vaincu que par un stratagème : ce fut alors une source de bénéfices considérables pour le fabricant qui en eut le premier l'idée.

De même qu'à des époques plus rapprochées, la potasse factice et le borax obtenu de toutes pièces durent emprunter les formes des produits exotiques pour être accueillis par les consommateurs, de même pour faire admettre dans le commerce l'alun épuré, on imita la teinte rosée que des traces de peroxyde de fer donnent aux cristaux de l'alun de Rome, en saupoudrant le produit français avec quelques millièmes du même oxyde (*colcothar*). On parvint sans peine à compléter l'apparence due aux frottements durant le voyage, en faisant tourner lentement le mélange dans un tonneau à demi plein : alors les arêtes vives des cristaux furent usées, arrondies; la poudre blanche qui en résulta, mêlée à l'oxyde rouge, offrit la teinte voulue, et l'alun, vendu sans peine de 90 à 120 fr. les 100 kilogrammes, fut trouvé bon par les consommateurs, et par ceux-là même qui l'avaient refusé lorsqu'on leur offrait le même alun en cristaux purs, incolores et nets, au prix de 60 fr.

Dans la plupart de leurs applications, les aluns ainsi que le sulfate d'alumine, agissant en raison de l'alumine qu'ils contiennent, il semblait que le sulfate d'alumine dût être préférable aux aluns : car son prix est moins élevé puisque l'on n'emploie ni potasse ni ammoniaque pour le former; il contient au moins autant d'alumine, et il pourrait en contenir 5 pour 100 de plus. On lui donne, en effet, la préférence dans certains usages, tels que le collage du papier ; mais dans la plupart des autres cas, l'excès d'acide, qui s'élève de 4 à 6 pour 100 du poids de ce sulfate, et l'irrégularité de sa composition rendraient les dosages trop incertains; on pourrait éviter cet inconvénient en faisant cristalliser le sulfate d'alumine en solution moins rapprochée, et en le soumettant à une pression énergique qui éliminerait une partie de l'excès d'acide; on y parviendrait plus sûrement encore si l'on saturait l'acide en excès par de l'alumine en gelée ou poreuse (obtenue par la calcination d'une partie du sulfate).

On comprend que les aluns aient sur le sulfate d'alumine l'avantage d'une composition constante résultant de leur cristal-

Digitized by Google

lisation régulière et nette, cristallisation qui facilite leur séparation soit des eaux mères, soit des eaux de lavage.

L'alun à base d'ammoniaque contenant un peu plus d'alumine aurait un léger avantage sur l'alun de potasse; il est évidemment préférable pour préparer l'alumine pure, car une simple calcination élimine l'acide sulfurique et l'ammoniaque, tandis que le sulfate de potasse reste dans l'alun de potasse calciné à la température rouge.

5. Compositions comparatives et applications des aluns et du sulfate d'alumine cristallisé.

Voici la composition des aluns et des sulfates d'alumine :

	Acide.	Alumine.	Potasse.	Ammoniaque.	Eau.	Poids total.	Alumine pour 100.
	—	—	—	—	—	—	—
Alun de potasse...	4 éq. 2000	1 éq. 271	1 éq. 587,5	»	24 éq. 2700	5558,5	10,66
Id. d'ammoniaque.	4 2000	1 271	»	1 éq. 212,5	24 2700	5183	11,59
Sulfate d'alumine..	3 1500	1 271	»	»	18 2025	3796	15,60
Id. du commerce..	.....	....	....	.....	....	....	11 à 13

On emploie l'alun, dans la *teinture* et les *impressions*, comme mordant, pour fixer les couleurs sur les tissus; en précipitant l'alumine avec le *bleu de Prusse*, on dégrade ce bleu jusqu'aux nuances les plus pâles. L'alun s'emploie aussi dans ce but à la *préparation des couleurs* destinées aux *papiers peints*.

C'est en précipitant, par le carbonate de soude, l'alumine dans les solutions des matières colorantes, notamment de la garance, que l'on obtient les *différentes laques*. On a maintes fois essayé l'application de l'alumine en gelée, ou de l'alun précipité par les bases alcalines ou par la chaux, pour décolorer les sirops; mais on est presque toujours revenu à l'emploi du charbon d'os.

Darcet a fait appliquer l'alun en poudre (0,02) pour la *désinfection des urines* à Vichy. On emploie l'alun dans la proportion de $\frac{1}{4}$ de millième pour clarifier les eaux limoneuses de la Seine et du Nil : il se forme sous l'influence du carbonate de chaux, de l'alun aluminé, qui entraîne en se précipitant les matières en suspension (*). L'alun ajouté pendant la *distillation de l'eau de*

(*) M. Jennet a clarifié les eaux bourbeuses d'Algérie avec 0gr,4 de sulfate d'alumine par litre. Le mélange étant agité vivement, il se forme du sulfate de chaux, l'alumine se précipite, entraînant l'argile, le carbonate calcaire en suspension et des matières organiques (*ulmiques*); l'eau devient limpide et potable, en moins de 17 minutes, il n'y reste aucune trace de sulfate d'alumine.

Digitized by Google

mer prévient, en partie, l'altération des matières organiques et l'odeur désagréable de cette eau distillée. L'alun est indispensable au *collage de la pâte des papiers*, soit par les savons résineux, soit par la gélatine; on l'emploie pour *empêcher l'altération des colles fortes*, surtout des *colles au baquet*, sur lesquelles il agit comme dans la préparation dite *alunage des peaux avec leurs poils*, des *cuirs hongroyés* et dans la *taxidermie*. L'alun forme alors avec le tissu cutané une sorte de combinaison qui peut se défaire, car ces peaux et cuirs peuvent donner de la gélatine par ébullition, après des lavages à l'eau de chaux, tandis qu'aucun moyen n'a permis d'obtenir de la gélatine des cuirs tannés.

On *clarifie les suifs par l'alun*, qui crispe et précipite les débris membraneux très-divisés tenus en suspension dans la matière grasse. L'alun s'emploie comme astringent en médecine. Après l'avoir desséché à une température ménagée, qui le boursoufle en vaporisant l'eau de cristallisation, on s'en sert en chirurgie pour ronger les chairs boursouflées, amollies : il est alors connu sous le nom d'*alun calciné*. On fait usage de l'alun de potasse pour *préparer un pyrophore*, pour fabriquer les *nouveaux plâtres durs*, enfin pour *mettre les bijoux en couleur* en les passant au feu dans une composition formée d'alun, 2 kilogr.; azotate de potasse, 2; sulfate de fer, 1; et couperose, 1 : mêlés et dissous à 100° dans 3 lit. d'eau.

6. Composition, propriétés du sulfate de fer; préparation et applications des sulfates de fer du commerce.

Le sulfate de protoxyde de fer en solution chaude saturée cristallise par le refroidissement à la température ordinaire; ses cristaux contiennent dans ce cas 7 équivalents d'eau : FeO,SO^3+7HO; à $+15°$, 100 parties d'eau peuvent en dissoudre 70, tandis qu'à 100° il s'en dissout plus de 300 parties. Aussi cristallise-t-il avec abondance par le refroidissement. On peut le dessécher aisément en le chauffant à l'air libre. Toutefois il faut élever la température jusqu'à 300° environ pour éliminer toute l'eau. Par la dessiccation, sa couleur change : de vert clair elle devient blanche.

Le sulfate de protoxyde de fer obtenu par les cristallisations des solutions alumineuses (*voy.* plus haut) retient toujours un peu d'alun; il diffère, en cela surtout, de la couperose préparée directement (par l'acide sulfurique et la ferraille). Les qualités

Digitized by Google

des composés dépendent d'ailleurs de leurs usages. On comprend que, pour les teintures en noir, on préfère les couperoses qui contiennent du sulfate de sesquioxyde de fer : elles ont ordinairement une couleur verte foncée, tandis que les couperoses fabriquées de toutes pièces ont une faible nuance vert bleuâtre; elles doivent contenir les plus fortes proportions de sulfate de protoxyde, et convenir comme agent de désoxydation (cuve d'indigo, etc.). L'excès d'acide dans quelques couperoses est un motif de défaveur; enfin, les menus cristaux se vendent à plus bas prix que les cristaux volumineux; toutefois il y a dans les prix des couperoses certaines différences inexplicables, qui tiennent probablement encore à d'anciens préjugés.

Voici le tableau de la composition et des prix comparés des couperoses commerciales :

		LIEUX DE FABRICATION.			
		Paris.	Honfleur.	Noyon.	Forges.
	Eau	47,5	48,7	48,40	48,60
	Acide en excès	3,4	1,5	0	0
Sulfate de	Protoxyde de fer	47,9	49,5	46,80	48,00
	Sesquioxyde soluble	0,8	0,2	1,11	1,90
	Sesquioxyde insoluble	0,3	0,1	0,19	0,95
	Cuivre	0	0	0,99	0,35
	Manganèse	0,1	0	0	0
	Alun	0	0	2,51	2,20
		100,0	100,0	100,00	100,00

PRIX : les 100 kilog. se sont vendus à la même date, suivant les provenances et les marques :

		fr.
Couperose de Paris		12 à 15
Id. de Honfleur		13 à 19
Id. de Noyon	R.	12
	OC.	16
	O.	9
Id. de Forges		21 à 28
Id. de Muiran-court	(O)	10
	PS.	9

Préparation.—Nous avons vu plus haut comment on obtient le sulfate de fer, en concentrant les solutions de sulfate d'alumine des schistes et les épurant par le refroidissement, qui fait cristalliser le sulfate de fer; on prépare directement le même sel plus pur (exempt d'alun), à l'aide du procédé suivant, auprès de Paris et à Honfleur.

Les matières premières employées sont les tournures du fer (sorte de copeaux de fer enlevés au tour ou par le forage) et l'acide sulfurique à 12 ou 15° Baumé (autre résidu provenant de l'épuration des huiles à lampes *de colza*, *de navette*). L'acide est versé dans une chaudière en cuivre, rectangulaire, à angles arrondis, soutenue par des plaques en fonte, chauffée à l'aide d'un foyer inférieur sous une voûte et de deux étages de carneaux au-

Digitized by Google

tour des parois. On y jette des tournures de fer préalablement tamisées, et l'on agite de temps à autre en ajoutant des tournures au fur et à mesure de leur dissolution. Le fer oxydé se dissout dans l'acide directement, les parties métalliques plus abondantes s'oxydent en s'emparant de l'oxygène de l'eau et faisant dégager le gaz hydrogène mêlé de divers produits volatils de l'altération des huiles et autres matières organiques, la vapeur d'eau accompagne ces gaz et vapeurs, et le liquide éprouvant ainsi une ébullition continuelle pendant 18 à 20 heures, se concentre de plus en plus. L'odeur forte et désagréable qui s'exhale pendant l'ébullition incommoderait beaucoup le voisinage, si l'on n'avait le soin de couvrir la chaudière et de diriger par un large tube les gaz et vapeurs dans une cheminée douée d'un bon tirage (*).

Lorsque la concentration est à son terme, ce que l'on reconnaît à la cristallisation que donnent quelques gouttes posées sur une soucoupe de porcelaine ou de faïence, on enlève le liquide à l'aide d'un puisoir en cuivre; il est dirigé par un caniveau dans une cuve, où il s'éclaircit en déposant pendant 18 à 24 heures les matières en suspension. On soutire alors au siphon la solution claire, et on la conduit dans d'autres cuves ayant environ 2 mètres de diamètre et $1^{m},40$ de profondeur.

Ces cuves servent de cristallisoirs, on y introduit des bâtons maintenus verticalement par leurs bouts supérieurs, engagés et fixés dans les trous de planches reposant sur les bords supérieurs de la cuve. Les cristaux qui se forment sur les bâtons et sur les parois verticales sont transparents et présentent la couleur verdâtre ordinaire. Au bout de 8 à 10 jours, si la température de l'air n'est pas trop élevée, la cristallisation est finie, on fait écouler l'eau mère que l'on reporte à la chaudière avec l'acide et des tournures de fer. On enlève les bâtons, on extrait du fond les cristaux salis et le dépôt à refondre. Les cristaux adhérents aux parois et aux bâtons sont détachés, rapidement desséchés (afin d'éviter la formation d'un sous-sulfate de sesquioxyde de fer, de couleur *rouille*, qui salirait les cristaux) et mis en barils pour être expédiés.

(*) On atteindrait plus complétement ce but en faisant aspirer les gaz par le tirage sous le foyer après leur avoir fait traverser un serpentin condensateur : le gaz hydrogène en s'enflammant économiserait du combustible, mais il faudrait interposer en avant du foyer plusieurs toiles métalliques fines, à demi plongées dans l'eau froide, afin de prévenir la propagation de la flamme dans le conduit et jusqu'à la chaudière.

Digitized by Google

Des incrustations épaisses de sulfate de chaux, de matières argileuses et ferrugineuses se forment au fond de la chaudière; on les enlève, on les lave, puis on les porte aux décharges publiques; elles ont été quelquefois employées comme agents de désinfection des engrais putrides.

Voici les *applications principales du sulfate de protoxyde de fer* (*couperose verte*) : *teintures en noir*, *brun ou gris*, des fils, tissus, cuirs, etc., par la réaction spéciale du tannin contenu dans la noix de galle, l'écorce de chêne, les copeaux de bois de châtaignier, le cachou et diverses substances tinctoriales; *fabrication de l'encre* par des réactions semblables; *dissolution de l'indigo de cuve* par une désoxydation du principe colorant; *précipitations des solutions d'or; fabrication du bleu de Prusse* en faisant réagir le sulfate de fer sur le prussiate de potasse (cyanoferrure de potassium) avec le contact de l'air; la *teinture en bleu de Prusse* de la laine et de la soie (dite *bleu de France*); la *préparation de l'acétate de fer* par double décomposition (acétate de chaux ou de plomb par le sulfate de fer); la *décomposition du sel marin* (*voy.* plus loin la *fabrication de la soude*); *préparation du colcotar* ou sesquioxyde de fer, rouge obtenu par la décomposition au feu du sulfate au contact de l'air; *confection de poteries rouges; essai de l'acide sulfurique* contenant des composés azotiques; *fabrication de l'acide sulfurique fumant* et de *l'acide anhydre; arrosage des plantes chlorosées* (*) (il faut par litre d'eau 4 grammes sur le sol et 1 gramme pour asperger les feuilles); *désinfection des matières fécales* et fumiers, contenant du sulfhydrate d'ammoniaque (composé infect que le sulfate de fer change en sulfate d'ammoniaque, sulfure de fer et eau, tous trois inodores); *conservation des fumiers* dans lesquels le carbonate d'ammoniaque très-volatil est transformé en sulfate, sel qui est fixe aux températures atmosphériques.

7. Encre usuelle.

L'encre se compose principalement de tannate de protoxyde et de peroxyde de fer, maintenu dans le liquide par la propriété

(*) Des effets semblables expliquent l'emploi, comme stimulant des plantes, des *cendres noires* de Picardie qui contiennent plus ou moins de sulfate de fer, et introduisent, d'ailleurs, du sulfate de chaux dans les sols plus ou moins calcaires où la couperose est décomposée par le carbonate de chaux.

Digitized by Google

mucilagineuse de la gomme arabique; la matière colorante du bois de campêche donne de l'intensité à la nuance qui, d'ailleurs, devient plus foncée par l'action de l'oxygène de l'air à mesure que l'oxydation plus avancée forme plus de tannate de peroxyde.

On peut obtenir une encre usuelle de bonne qualité en employant les doses suivantes :

	kil.
Noix de galle concassée en menus fragments	2,000
Sulfate de fer	1,000
Bois de campêche divisé	0,150
Gomme arabique	1,000 à 1,200
Huile essentielle de lavande	~~60 gouttes.~~
Eau de rivière filtrée ou eau distillée	22 litres.

On laisse macérer : 1° la noix de galle avec le campêche dans 10 litres d'eau; 2° la gomme dans 5 litres d'eau; au bout de 24 à 36 heures on verse le mélange de noix de galle et de campêche dans une chaudière en cuivre; la température est maintenue près de l'ébullition pendant 2 heures; on filtre dans une chausse: la solution claire est alors mélangée avec le sulfate de fer et la gomme qui ont été dissous à part; on agite et on laisse à l'air dans une terrine, pendant 2 ou 3 jours; on décante; on ajoute l'essence que l'on répartit dans tout le liquide; puis on met dans des bouteilles qui doivent être bouchées hermétiquement.

M. J. Stark, dans une longue série d'expériences sur la stabilité des diverses encres, a reconnu que les deux causes principales de leur altération dépendent de la peroxydation du composé ferrugineux qui se précipite, et de l'emploi des plumes de fer, qui enlèvent toujours une partie de la couleur des encres.

Pour accroître la stabilité et la nuance foncée des encres, le sulfate d'indigo (en quantité égale à celle du sulfate de fer) lui a mieux réussi. Il conseille de l'employer et de se servir pour les actes importants de plumes d'oiseaux.

(*Journal of the Franklin institute.*)

Digitized by Google

ACIDE CHLORHYDRIQUE, SULFATE DE SOUDE, ETC.

1. ORIGINE DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE. — 2. PROPRIÉTÉS, ÉTAT NATUREL. — 3. PRÉPARATION. — 4. FABRICATION DU SULFATE DE SOUDE ET DU CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE PAR DOUBLE DÉCOMPOSITION. — 5. APPLICATIONS DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE ET DU SULFATE DE SOUDE. — 6. RAFFINAGE DU SULFATE DE SOUDE. — 7. SEL MARIN, SOUDE, POTASSE, ETC., EXTRAITS DE LA MER. — 8. NOUVELLE SOURCE DE POTASSE. — 9. EAUX MÈRES DES SALINES : NOUVELLE MÉTHODE.

1. Origine de l'acide chlorhydrique.

Cet acide fut nommé d'abord *esprit de sel*, *acide marin*, puis *acide muriatique*, en raison de son origine, car on emploie le *sel marin* pour l'obtenir. On supposait alors que cet acide était composé d'un élément uni à l'oxygène. Le nom qu'on lui donne aujourd'hui rappelle sa composition véritable, découverte par Gay-Lussac et Thénard, et qui représente 1 équivalent de chlore uni à 1 équivalent d'hydrogène (HCl) : la somme des deux est égale à 12,5 + 443,20 = 456,70, c'est l'équivalent de l'acide chlorhydrique anhydre pur.

2. Propriétés, état naturel.

L'acide chlorhydrique pur est gazéiforme sous les pressions et températures atmosphériques, tandis qu'il se liquéfie par une forte pression et par un refroidissement à 50° au-dessous de zéro. Sa densité est égale à 1,247, par conséquent 1 litre de ce gaz étant formé de $\frac{1}{2}$ litre d'hydrogène + $\frac{1}{2}$ de chlore représente la demi-densité du chlore 1,2129 plus la demi-densité de l'hydrogène, 0,0345 et 100 parties en poids = 97,26 de chlore + 2,74 d'hydrogène. Il est incolore, et répand des vapeurs blanches dans l'air en s'unissant à la vapeur d'eau qu'il y rencontre et se précipitant, sous forme de brouillard, à l'état de liquide en minimes globules. Son affinité pour l'eau est telle que celle-ci se précipite dans le gaz chlorhydrique anhydre comme dans le vide : cette propriété explique la facile condensation de l'acide chlorhydrique (lorsqu'il n'est pas mélangé d'une grande quantité d'air ou d'autres gaz non condensables,

Digitized by Google

au moyen de l'eau, sans même qu'il soit nécessaire de faire plonger dans ce liquide les tubes qui l'amènent.

A la température de $+15^{\circ}$ et sous la pression de $0^{m},76$, l'eau peut absorber 475 fois son volume d'acide chlorhydrique gazeux, et plus de 500 fois à 0°, elle en est alors saturée; ce liquide en contient 0,4285; le poids spécifique de la solution est égal à 1,210. Si l'on fait chauffer cette solution, elle laisse dégager beaucoup de gaz acide, et bientôt le liquide prend une composition constante et se distille alors à la température de $+110^{\circ}$. C'est encore le terme auquel on arrive lorsqu'on fait bouillir de l'acide chlorhydrique très-étendu : d'abord l'eau se dégage, entraînant peu d'acide; celui-ci se concentre donc; sa température d'ébullition devient sensiblement constante dès qu'elle atteint 110°.

L'acide chlorhydrique exhale une odeur très-piquante. Inerte sur le carbone, le soufre et les autres métalloïdes, il agit, au contraire, vivement sur plusieurs métaux : il forme alors des chlorures et laisse dégager l'hydrogène.

On n'a observé l'acide chlorhydrique libre que dans quelques produits gazéiformes des volcans et dans les eaux de deux rivières : le Rio-Grande et le Ruiz, où il accompagne l'acide sulfurique (*voy.* plus haut ce dernier acide).

3. Préparation.

C'est en général par la réaction entre 1 équivalent d'acide sulfurique, 1 de sel marin et 1 d'eau que l'on obtient l'acide chlorhydrique : l'eau est décomposée, son oxygène se porte sur le sodium et forme la soude (oxyde de sodium) dont l'acide sulfurique s'empare. L'hydrogène s'unit en même temps au chlore et forme l'acide chlorhydrique volatil à la température où l'on opère.

Voici le tableau indiquant les poids des matières employées et des produits obtenus :

MATIÈRES PREMIÈRES.			PRODUITS.	
1 équiv. de chlorure de sodium.....	chl. 443,20 sod. 287,50	730,70	1 équivalent de sulfate de soude..	887,50
1 équiv. d'acide sulfurique, contenant 1 équiv. d'eau.....		612,50	1 équivalent d'acide chlorhydrique.....	455,70
		1343,20		1343,20

Mais, pour condenser l'acide chlorhydrique, on emploie 6 équivalents d'eau = 675 qui, ajoutés à l'équivalent d'acide chlorhy-

Digitized by Google

drique = 455,70, donnent en somme = 1130,70 d'acide liquide : ainsi, sauf les pertes durant l'opération, 731,25 de sel marin pur donneraient 887,50 de sulfate de soude et 1130,70 d'acide chlorhydrique commercial.

Trois sortes d'appareils sont employés pour la préparation de l'acide chlorhydrique et constituent les fabrications dites : 1° dans le verre, 2° dans les cylindres, 3° dans les fours.

1° *Fabrication dans le verre.* — La fabrication de l'acide chlorhydrique par le premier procédé a lieu dans quelques fabriques de produits chimiques qui peuvent se procurer les ustensiles en verre à bas prix. L'appareil est parfois très-simple : il se compose d'une cornue en verre lutée, communiquant avec un grand ballon (fig. 95, C′). On introduit d'abord le sel en tenant le col de la cornue dans une position verticale ; on la place ensuite sur le fourneau comme elle doit être pour fonctionner. L'acide sulfurique, tel qu'il sort des chambres, est versé alors dans la cornue au moyen d'un entonnoir à douille courbée (fig. 95, C″); on retire cet entonnoir, et l'on introduit le col de la cornue dans un grand ballon (fig. 95, C′), contenant 6 équivalents d'eau pour 1 équivalent de sel.

Fig. 93.

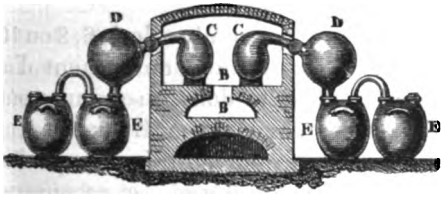


Fig. 94.

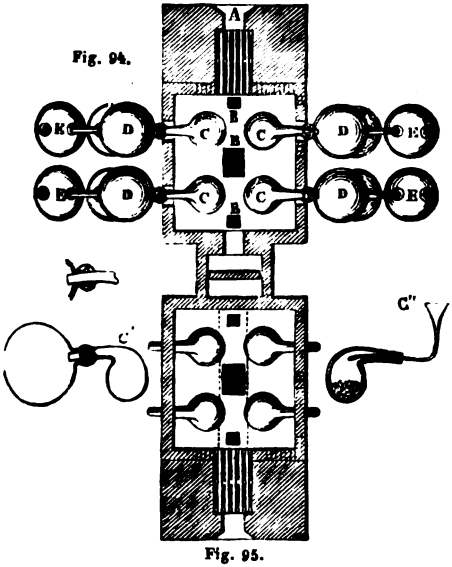


Fig. 95.

L'appareil peut être avantageusement modifié en remplaçant le grand ballon par un ballon à bec D (fig. 93) ; celui-ci communique avec une bombonne E que sa seconde tubulure met en relation par un tube doublement courbé, avec une deuxième, puis

Digitized by Google

avec une troisième bombonne; à l'aide de cette disposition, il est facile d'obtenir de l'acide à des degrés différents de pureté. La première bombonne, dans laquelle on ne mettrait pas d'eau, retiendrait l'acide le plus impur; la vapeur ainsi épurée, passerait dans les deuxième et troisième bombonnes contenant l'eau nécessaire à la condensation, et où se trouverait naturellement l'acide le plus pur. Afin de ne rien perdre, d'ailleurs, on pourrait faire passer l'excès de vapeur dans une rangée spéciale de récipients semblables, mais recevant tous les produits gazéiformes des trois bombonnes conformément à la disposition générale des condensateurs appliqués aux grands appareils ci-après décrits.

Les cornues placées sur deux rangs, au nombre de 4, 6, 8 ou 10, sont chauffées par les gaz de la combustion, qui sortent d'un foyer A (fig. 94), placé en avant, et s'introduisent sous une voûte BB′ (fig. 93): ils passent ensuite par des carneaux B entre les cornues : celles-ci sont entourées par un mur en briques, que l'on reconstruit partiellement entre chaque opération, et recouvertes par les débris des luts en terre de cornues cassées. Les gaz *brûlés* qui environnent les vases distillatoires sont donc contenus par le mur d'enceinte et l'espèce de voûte formée des débris ci-dessus indiqués; ces gaz échauffent toutes les parois exposées à leur action, puis se rendent dans la cheminée par un carneau réservé au bas du mur d'enceinte.

Une semblable galère, contenant aussi 4, 6, 8 ou 10 cornues symétriquement disposées, est jointe à la première; on voit que la cheminée, commune aux deux galères, est, à sa partie inférieure, partagée par un diaphragme en briques; celui-ci s'élève à 1 mètre; il est destiné à prévenir les chocs des deux courants de fumée l'un contre l'autre.

2° *Fabrication et préparation dans les cylindres.* — Ce mode d'opérer repose sur l'emploi d'un appareil en usage dans quelques localités. Il se compose, comme on le voit (pl. IX, fig. 1 et 2), de cylindres A en fonte, disposés par paires, au-dessus de chacun des foyers d'un fourneau CD contenant un nombre variable, compris généralement entre 5 et 25 foyers pour 10 à 50 cylindres.

Chacun des foyers chauffe deux cylindres surmontés d'une voûte D; celle-ci absorbe et réfléchit la chaleur; la flamme et les gaz brûlés enveloppent les deux cylindres, descendent et se dégagent au bas de chaque côté de la voûte en *e*, *e*. Là se trouvent

Digitized by Google

en effet des carneaux communiquant avec des conduits *f*, *g* débouchant dans une cheminée traînante, sous le sol, commune à tous les foyers, et qui dirige les produits gazeux de la combustion dans une grande cheminée verticale H (fig. 7) : la section la plus faible de cette cheminée doit être au moins égale à la somme des sections des cheminées traînantes qui s'y rendent, et, par conséquent, égale aussi à la somme des sections de passage dans tous les carneaux aboutissant aux cheminées traînantes.

Les cylindres ouverts des deux bouts se ferment du côté des condensateurs par un obturateur, soit en fonte, soit en briques solides, cimentées à joints minces, avec un mélange d'argile plastique 1, délayée à l'eau et d'argile cuite 2, en poudre fine; la communication entre l'intérieur de chaque cylindre et la première rangée de bombonnes I s'établit au moyen du petit ajutage en grès *a* pénétrant au travers de l'obturateur (fig. 5 et 1), scellé au moyen du même mélange argileux. Une allonge en grès *j* reçoit le bout extérieur de l'ajutage, et l'ensemble du joint est luté à l'argile, quelquefois enveloppée de plâtre.

Le bec de l'allonge s'introduit dans une tubulure de la première bombonne I; celle-ci communique avec la deuxième rangée par un tube à double courbure K. De semblables tubes L (fig. 7) établissent la communication avec toutes les bombonnes de la même rangée; à l'extrémité de cette rangée, un semblable tube L′ fait communiquer avec une troisième rangée L′ (fig. 7), comme l'extrémité de celle-ci communique avec une quatrième rangée par les tubes L′L″. Il y a jusqu'à six rangées de bombonnes, et le dernier de ces récipients communique par un tube O avec l'intérieur de la grande cheminée H.

L'embouchure antérieure des cylindres se ferme à chaque opération après le chargement, à l'aide d'un obturateur ou disque en fonte muni à son centre d'une poignée P (fig. 1 et 3) : une petite quantité d'argile suffit pour luter le joint circulaire.

On remarque à la partie supérieure du disque une ouverture R (fig. 3), ayant environ 6 centimètres de diamètre, destinée à recevoir la douille courbe d'un entonnoir S (fig. 4), pour verser l'acide; l'ouverture se ferme à volonté au moyen d'un bouchon en terre cuite S′ luté avec de l'argile.

Voici comment l'opération est dirigée dans cet appareil :

L'appareil condensateur étant monté comme nous l'avons dit, on ajoute de l'eau jusqu'à la moitié de la capacité de chacune

Digitized by Google

des bombonnes des deuxième, troisième, quatrième, etc., rangées; la première restant vide, afin qu'elle serve à retenir les mélanges d'acide sulfurique et de sulfate, projetés par l'ébullition, qui rendent l'acide chlorhydrique impur.

On charge alors chacun des cylindres ayant $0^m,66$ de diamètre et $1^m,66$ de longueur, avec 160 kilogr. de sel marin; on le ferme et on lute l'obturateur. 128 kilogr. d'acide sulfurique concentré (à 64°) sont alors versés, au moyen de l'entonnoir à douille courbe, dans le cylindre; on retire l'entonnoir, puis on ferme l'ouverture avec le bouchon de grès. La réaction commence : on la soutient à l'aide d'un feu doux, graduellement augmenté.

Les combustibles qui, comme le bois ou la tourbe, donnent de la flamme, mais rayonnent peu, sont très-convenables parce qu'ils graduent mieux la chaleur, et chauffent plus également les parois des cylindres.

Le gaz acide chlorhydrique, épuré dans la première rangée de bombonnes, se condense en s'unissant à l'eau dans les autres rangées. On peut faciliter beaucoup cette condensation en la rendant méthodique à l'aide de tubes épais en caoutchouc vulcanisé, qui sont introduits, en les comprimant un peu, dans la panse de chaque bombonne de l'appareil condensateur.

La figure 96 ci-dessous montre cette disposition par une coupe verticale. On voit que la bombonne A communique avec la partie supérieure de la bombonne B et des suivantes, au moyen des tubes recourbés CD, qui livrent passage au gaz arrivant des cylindres et se dirigeant de D en C vers la cheminée.

Fig. 96.

D'un autre côté, la communication est établie, au milieu de la panse, au moyen des tubes épais en caoutchouc EE', FF', par lesquels le liquide passe d'une bombonne à l'autre : si l'on verse de l'eau dans la bombonne A par l'entonnoir et le tube plongeur GH, ce liquide passe dans la bombonne B, suivant une direction inverse à celle du gaz, se charge de plus en plus d'acide dont il se sature, tandis que le gaz chlorhydrique rencontrant un liquide de moins en moins chargé, il le condense avec d'autant plus d'énergie. Dans l'appareil (pl. IX, fig. 7), le gaz suit la direction K, LL'L''MNO; l'eau graduellement plus chargée d'acide s'écoule dans une direction inverse par les tubes 1, 2, 3, 4.

Chaque cylindre donne ordinairement de 200 à 208 kilogr. d'acide chlorhydrique liquide, représentant à peu près les 0,4

Digitized by Google

de son poids d'acide anhydre, et marquant de 21 à 22° à l'aréomètre Baumé. On ne soutire (à l'aide de robinets en grès) que l'acide parvenu à cette densité, laissant dans les bombonnes celui qui se trouve plus faible. Cependant, afin de mieux condenser les dernières portions d'acide, il est convenable d'employer, dans chacune des opérations suivantes, le liquide légèrement acide de la dernière rangée pour remplir (à moitié) les bombonnes qui contenaient l'acide commercial. C'est précisément ce qui a lieu spontanément si l'on verse l'eau dans la dernière bombonne O, P, fig. 7 (pl. IX). Ce liquide passe successivement dans toutes les autres O, N, M, L″L; on le soutire, saturé, des bombonnes qui se trouvent plus rapprochées des cylindres ou des fours ci-après décrits (*).

L'acide saturé au point convenable est d'ailleurs soutiré directement dans les bombonnes en grès qui servent à l'expédier aux consommateurs; elles contiennent de 50 à 60 litres; on les ferme au moyen d'un bouchon ou tampon à rebords en grès, luté avec de l'argile, puis enveloppé d'une toile grossière fortement ficelée autour du goulot. On doit avoir la précaution de laisser vide au moins la capacité d'un demi-litre, afin d'éviter que la dilatation du liquide, et la force expansive qu'acquiert le gaz par la température atmosphérique (accidentellement plus élevée durant les transports ou dans les magasins), ne fassent éclater la bouteille et n'occasionnent ainsi des accidents plus ou moins graves en raison des propriétés suffocantes et corrosives de la vapeur et du liquide acides.

Lorsque la décomposition dans les cylindres est à son terme (ce que l'on reconnaît à l'abaissement de la température des allonges), on cesse le feu, on délute les obturateurs du bout antérieur, on ôte le bouchon; puis, introduisant une tige recourbée dans l'ouverture R, on tire à soi pour faire sortir le disque qu'un aide maintient et dépose à terre.

On introduit un ringard sous le pain de sulfalte de soude qui

---

(*) On peut se servir avec avantage, comme je l'ai vu faire en Angleterre, de la *cascade absorbante* de Clément, pour achever la condensation de l'acide chlorhydrique gazeux. Cette cascade se compose d'une colonne creuse en pierres de grès ou volcaniques, ou briques inattaquables par l'acide chlorhydrique, cimentées avec du mastic de bitume; toute la cavité de la colonne est remplie de fragments de coke arrosés d'eau qui descend sur une très-grande surface, en même temps que les gaz contenant de l'acide chlorhydrique s'élèvent et se condensent graduellement.

Digitized by Google

s'est moulé sur les parois du cylindre, et on l'enlève en deux ou plusieurs morceaux qui pèsent ensemble de 180 à 184 kilogr. On recommence une autre opération en rechargeant l'appareil de 160 kilogr. de sel, refermant le cylindre, versant l'acide sulfurique, etc. Cette fois, la température acquise suffit pour mettre vivement la réaction en train; on doit ensuite allumer le combustible et ménager le feu plus que la première fois.

3° *Fabrication de l'acide chlorhydrique et du sulfate de soude dans les fours.* — Ce procédé comprend plusieurs modifications des appareils imaginés par Leblanc, auteur de la fabrication économique de la soude artificielle. La planche X (fig. 1 et 2) représente un de ces appareils appelés aussi four double à cuvette. Il se compose : 1° d'un foyer A, chauffé à la houille ou au coke, dont la flamme passe par-dessus un autel *b* dans un four à réverbère B; la sole de ce four est en briques dures posées de champ, très-serrées, ou d'une ou de deux pièces formant cuvette et en grès dur, scellées dans la maçonnerie.

Un registre en fonte *e*, à rebords supérieurs plongeant dans une rigole remplie de sable, permet d'ouvrir ou de fermer à volonté la baie de communication *é* entre la sole du four B et celle du deuxième four à cuvette E (en fonte doublée de plomb ou en grès dur) (*); ce four est chauffé par les produits de la combustion qui ont traversé le premier four, et se sont introduits dans deux carneaux de chaque côté de la baie *é*, descendant ainsi sous la cuvette. Ces produits gazéiformes entraînant, comme nous le verrons plus loin, des vapeurs acides, parcourent deux fois la longueur du fond de la cuvette, et reviennent de chaque côté s'engager dans les conduits d^{6} (fig. 2), qui les dirigent vers les deux séries de grandes bombonnes en grès i''.

La deuxième partie E, du four à cuvette, est munie de deux tuyaux de dégagement, en grès *g*, *g*, traversant la voûte en briques et communiquant avec deux séries de bombonnes *h*, *h*, qui complètent l'appareil de condensation. Pour un four ayant à l'intérieur 4 mètres de long sur $1^{m},50$ de largeur, les deux premières séries comprennent 72 à 78 bombonnes de 200 litres, et les deux dernières 40 à 50 bombonnes semblables : la dernière

(*) Depuis que la plus grande facilité des échanges par l'abaissement ou la suppression des droits de douane a occasionné une forte diminution dans les produits chimiques, on a généralement substitué, dans des appareils plus grands, à la cuvette double de plomb une capsule en fonte indiquée plus loin (page 349).

Digitized by Google

bombonne de chacune des quatre séries est mise en communication par un tube recourbé avec un canal souterrain qui aboutit au bas de la grande cheminée de l'usine.

Voici comment on dirige la fabrication du sulfate et de l'acide chlorhydrique dans cet appareil.

Le sel marin est chargé par la porte K du four E; à l'aide d'un entonnoir à douille courbe, on verse l'acide sulfurique tel qu'il sort des chambres (à 52 ou 54°). On ferme et on lute la porte.

La réaction commence : elle est soutenue par la température qui s'élève au moyen des produits de la combustion circulant sous la cuvette.

Les vapeurs acides qui se dégagent sont conduites par les deux tubes en grès *g*, *g* dans la double série *h*, *h'* de bombonnes contenant de l'eau au tiers de leur capacité, où l'acide chlorhydrique se condense à peu près en totalité.

Lorsque le mélange d'acide et de sel, en partie décomposé, acquiert une consistance pâteuse assez ferme, il est alors formé de bisulfate de soude hydraté et de chlorure de sodium, on cesse momentanément le feu; on ouvre la communication *é* entre le four E et la première partie B, puis à l'aide d'une sorte de pelle creuse, on repousse tout le sulfate incomplétement formé dans le four B. On ferme le registre *e*, on charge comme la première fois le four F, tandis que dans la première partie B, la matière, devenue plus friable, se granule en la remuant avec un râble. On retire le sulfate de soude ainsi granulé, à l'aide d'un racloir.

C'est donc dans cette partie du four que la décomposition s'achève : l'acide hydraté du bisulfate réagissant sur la portion du chlorure de sodium resté intact, le décompose, et les dernières traces d'acide chlorhydrique s'exhalent; cet acide, au fur et à mesure de son dégagement, est entraîné par la flamme et le courant aériforme de la combustion du coke. Le mélange gazeux perd de sa température en passant d'abord sous la cuvette de la deuxième partie E, puis dans les deux conduits latéraux *d*°. En passant de ces conduits par un tube *d'* relevé verticalement puis recourbé, dans les deux séries de bombonnes *i''*, *i''*, il trouve dans chacun de ces vases l'eau nécessaire à la condensation de l'acide chlorhydrique. Toutefois le mélange de l'air et d'autres gaz incondensables rend plus difficile l'absorption de l'acide dans ces deux séries; aussi, quelque prolongées qu'elles soient, s'en échappe-t-il toujours. On comprend dès lors la nécessité de

Digitized by Google

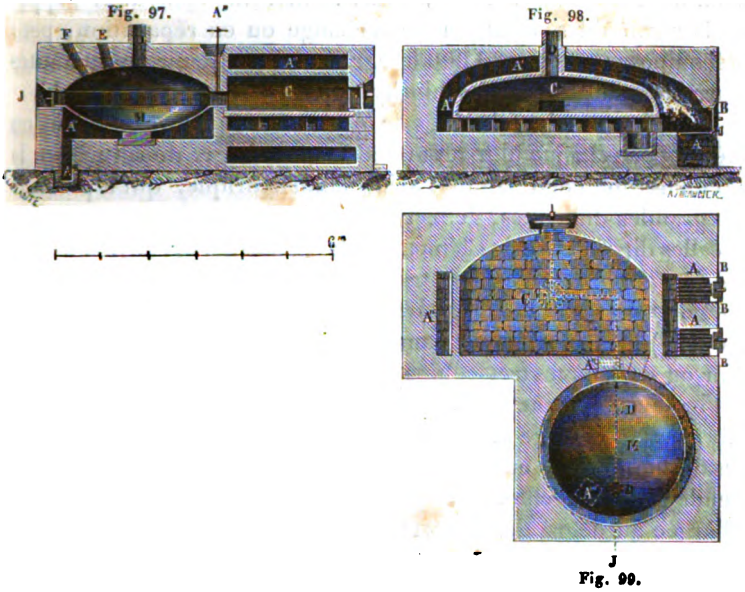
faire passer les gaz non condensés dans la cheminée, et de donner à celle-ci une hauteur considérable (jusqu'à 50 mètres), afin que, mélangés avec toutes les autres fumées de l'usine, ces gaz soient disséminés le plus possible dans l'air, et lancés à une hauteur telle qu'ils ne puissent porter préjudice aux habitations ou aux cultures du voisinage. On rend plus complète et plus économique la condensation dans les quatre rangées de bombonnes en faisant communiquer les liquides de toutes les bombonnes de chacune de ces rangées, à l'aide de tubes épais en caoutchouc vulcanisé, disposés comme nous l'avons indiqué plus haut, p. 344, fig. 96.

Cette disposition permet de verser l'eau dans la dernière bombonne de chaque rangée, et de soutirer l'acide chlorhydrique de la première bombonne dès qu'il a acquis le degré convenable. Il ne faut en ce cas à chaque rangée qu'un seul entonnoir à tube plongeur dans la dernière bombonne pour verser l'eau qui se distribue ensuite spontanément dans toutes les autres bombonnes, et un seul robinet adapté à la première bombonne de chaque série pour soutirer l'acide.

Nouveaux fours et appareils pour la fabrication de l'acide chlorhydrique et du sulfate de soude. — Le four à cuvette et les appareils condensateurs ont été récemment modifiés en vue de fabriquer plus économiquement de plus grandes quantités; on a supprimé tout mélange des gaz de la combustion avec les produits de la décomposition du sel afin de faciliter la condensation de l'acide chlorhydrique. Les figures 97, 98, 99 ci-dessous montrent par deux coupes verticales et une coupe horizontale les dispositions de ce four à cuvette et à moufle, les mêmes lettres indiquent les parties semblables dans les 3 figures : AA, deux foyers à grilles de 60 cent. sur 45 : la flamme enveloppe la moufle dont la sole a 4 mètres sur 2,50; passant au-dessus, puis dessous dans la direction A′ A″ pour se rendre sous la cuvette M, puis par une cheminée traînante A‴, être dirigée vers les chaudières en plomb dans lesquelles l'acide des chambres se concentre à 60°. La moufle C est formée de dalles en briques très-compactes, à joints très-serrés, supportées par des tasseaux; la voûte est construite en briques également très-résistantes moulées en *clef de voûte;* deux larges tubes en grès ou en argile D conduisent les vapeurs acides aux condensateurs. Un registre A″ permet d'ouvrir et de fermer à volonté le passage entre la moufle C et la cuvette M; celle-ci a un diamètre intérieur

Digitized by Google

de 3 mètres; elle est surmontée d'une voûte en briques (*); deux conduits D D dirigent les vapeurs vers les appareils de conden-



sation; un conduit spécial E correspond au fond d'une trémie contenant le sel marin pour le chargement d'une opération; le conduit F reçoit le bout du tube en plomb qui amène l'acide à 60° chaud et dosé dans un bassin en plomb muni d'un tube *trop-plein* dont le niveau (fixé suivant la nature du sel ou du mélange de sel et de bisulfate de soude provenant de la fabrication de l'acide azotique) limite exactement la quantité d'acide sulfurique pour chacune des charges. Une porte J permet de remuer le mélange de sel et d'acide, et au bout d'une heure de réaction, en ouvrant le registre A″, de pousser avec un râble le mélange pâteux contenant le sel en partie décomposé, plus le bisulfate formé, dans la moufle C, où l'on étend et remue ce mélange de temps en temps avec un râble par la porte I, afin de faciliter les réactions, le dégagement du gaz chlorhydrique et d'opérer la granulation du sulfate.

(*) Dans quelques usines on a substitué à la voûte une capsule en fonte renversée, au-dessus de laquelle circule la flamme. On peut économiser ainsi une partie du combustible, mais la fonte est attaquée et le sulfate obtenu est sensiblement plus impur.

Digitized by Google

Chaque charge emploie 600 kilogr. de chlorure de sodium et 648 d'acide sulfurique à 60° (*); les 12 charges en 24 heures consomment donc 7200 kilogr. de sel : une usine contenant 6 appareils semblables, dont un de rechange ou en réparation, peut décomposer par jour 36 000 kilogr. de sel et obtenir des quantités correspondantes d'acide chlorhydrique et de sulfate de soude.

Dans les grandes fabriques de M. Alhusen, à Newcastle, où l'on décompose chaque jour 55 000 à 60 000 kilogr. de sel marin, la condensation complète de l'acide chlorhydrique, qui a présenté de grandes difficultés, s'effectue à l'aide de 6 *colonnes* (analogues à celles dites à coke de Clément et Gay-Lussac (*voy.* la *fabrication de l'acide sulfurique*), construites en pierres de grès imprégnées de goudron ayant une section rectangulaire de 4 mètres (2 mètres de côté) et 40 mètres de hauteur remplies de fragments de grès dur ou de briques très-compactes superposées de champ et à plat ou inclinées les unes contre les autres à 45°, de façon à laisser de libres espaces entre elles; un réservoir supérieur distribue, dans les 6 tours réunies en un seul massif, l'eau qui rencontre en descendant le gaz chlorhydrique, le condense, et arrive en bas chargée au degré de 20 à 21° Baumé.

Chez M. Kurtz, à Saint-Helens, la fabrication emploie journel-

---

(*) 100 de sel pur exigent pour être décomposés.....
- Acide sulfurique à 66°..... 84
- Id. id. à 60°..... 108
- Id. id. à 54°..... 120
- Id. id. à 50°..... 130

Les produits sont :
- Sulfate de soude, maximum 121,3 en pratique.... 118
- Acide chlorhydrique à 6 équivalents d'eau..... 154,7 id. 120 à 125

Quant aux sels employés, ils varient dans leur composition suivant les localités et le mode de préparation; voici quelques résultats moyens des essais sur les sels de France :

	Sel pur.	Eau.
De l'Ouest.....	86 à 90	5 à 7
Du Midi.....	93 à 99	3 à 5
Sel gemme.....	95 à 98	1 à 2,5
Sel de varechs.....	67 à 68	1 à 3

Ce dernier contient, en outre, 20 à 25 de sulfate de soude, plus des traces d'iodures et de brômures. Les matières étrangères contenues dans les autres sels, outre l'eau, sont composées de sulfate de chaux, chlorure de magnésium, sable, etc. Quant au bisulfate de soude provenant de la fabrication de l'acide azotique, il forme souvent 0,1 à 0,2 de la charge; un essai préalable indique la quantité d'acide en excès sur la composition du sulfate neutre et dont on tient compte dans le dosage de l'acide sulfurique à employer.

Digitized by Google

lement 37 500 kilogr. de sel marin; le gaz chlorhydrique est condensé au moyen de 7 colonnes ayant 20 mètres de hauteur, plus 2 colonnes vers lesquelles les gaz non condensés redescendent par des tubes en grès pour recevoir, en s'y élevant, l'eau qui achève la condensation et produit de l'acide chlorhydrique faible (*).

En France, les appareils composés de longues séries de bombonnes sont souvent terminés par une *colonne* à coke qui achève la condensation.

Lors même que dans certaines localités, comme à Marseille, on ne peut employer tout l'acide chlorhydrique dégagé pendant la fabrication du sulfate de soude, on est souvent obligé de condenser cet acide sans l'utiliser et dans le seul but d'éviter de supporter les frais des dommages que son dégagement libre occasionnerait aux propriétés voisines.

M. Rougier, de Septèmes, près de Marseille, est parvenu, dans ces circonstances, à rendre la condensation peu dispendieuse en faisant passer les gaz acides dans de larges conduits voûtés cimentés avec du marc de soude; les gaz rencontrent d'abord un bassin couvert, plein d'eau, à niveau constant; ils s'engagent dans le canal conducteur en pente, long de 500 mètres, aboutissant à une large cheminée haute de 10 mètres remplie de moellons calcaires, en sorte que l'effet de condensation est accru par l'action de l'acide sur le carbonate de chaux; l'eau dissout le chlorure de calcium, formé, qui s'écoule liquide et se rend dans la mer (**).

4. Fabrication du sulfate de soude et du chlorhydrate d'ammoniaque par double décomposition.

Dès l'origine de la fabrication du sel ammoniac en 1795, on a préparé chez Payen, à Grenelle, le sulfate de soude par un moyen simple qui consiste à faire dissoudre à chaud 1 équivalent $\frac{1}{2}$ de chlorure de sodium, 1096,87 dans la solution à 21° Baumé de 1 équivalent de sulfate d'ammoniaque 825. On fait bouillir, et bientôt le sulfate de soude, un des produits de la double décomposition, commence à se séparer : on l'enlève à l'aide d'une drague, au fur et à mesure de sa précipitation. Lorsque la con-

(*) Plusieurs usines emploient une partie de ces acides faibles, soit pour extraire la *gélatine* des os, soit pour traiter des minerais pauvres en carbonate de cuivre; le surplus de l'acide faible est rejeté à la mer.

(**) L'auteur de ce procédé de condensation a reçu, en 1834, un prix de l'Académie des sciences pour avoir rendu un art moins insalubre.

Digitized by Google

centration du liquide est arrivée au point qu'une goutte mise sur un corps froid se prenne en masse cristalline, on décante le liquide dans un bassin en plomb où le chlorhydrate d'ammoniaque cristallise; il suffit de faire égoutter et sécher celui-ci pour obtenir le sel ammoniac pulvérulent. On peut le livrer au commerce dans cet état, ou le mettre sous la forme de pains en le sublimant dans des bouteilles en grès; sauf les pertes assez considérables dans les manipulation, dessiccation et sublimation, on devrait obtenir 1 équivalent de chlorhydrate d'ammoniaque = 668,2, plus 1 équivalent de sulfate de soude anhydre = 887,5, outre l'excès de sel marin = 365,62 utile pour favoriser la précipitation du sulfate de soude.

Nous indiquerons plus loin un procédé d'extraction économique du sulfate de soude des eaux de la mer.

5. Applications de l'acide chlorhydrique et du sulfate de soude.

Acide chlorhydrique. — L'acide le moins pur, celui qu'on trouve dans les bombonnes, s'emploie ordinairement à la *préparation du chlore* et *des hypochlorites* (*chlorures décolorants et désinfectants* du commerce). On s'en sert, comme de l'acide moins impur, pour la fabrication du *chlorure de zinc :* il suffit de laisser cet acide en contact à froid, jusqu'à saturation, dans des cuves, avec les rognures et débris de feuilles de zinc ou l'oxyde mélangé de grenailles métalliques, provenant des lavages du *blanc de zinc lourd* (*voy.* plus loin cette industrie). Le chlorure de zinc ainsi obtenu est appliqué à la *conservation des bois* et à la *désinfection des cadavres*, *des matières fécales*, etc.

L'acide plus pur sert aux usages suivants :

Confection de l'*eau régale* (mélange avec l'acide azotique, propre à dissoudre l'or, le platine, attaquer divers alliages et minerais); *fabrication des chlorures d'étain*, *d'antimoine*, *de zinc*, etc., du *chlorhydrate d'ammoniaque* (sel ammoniac); *extraction du tissu organique des os pour fabriquer la gélatine* et les *colles fortes; amollissement de l'ivoire* par dissolution des sels calcaires pour assouplir une portion des *canules*, *sondes*, *bouts de seins*, et de divers *ustensiles chirurgicaux* qui alors se gonflent lorsqu'ils sont humectés; *passage à l'eau acidule des tissus de chanvre*, *lin*, *coton*, *imprégnés de chlorure de chaux;*

Digitized by Google

saccharification du maïs et d'une partie de la cellulose du bois pour fabriquer l'alcool (*voy.* ces opérations : articles GLUCOSE et ALCOOL, 2e volume); préparation de l'*acide carbonique* pour fabriquer les *bicarbonates*, *eaux gazeuzes*, etc.; *épuration des sables ferrugineux;* dissolution des *incrustations calcaires dans les bouilleurs*, *conduits*, *chaudières*, *grilles et colonnes évaporatoires en cuivre;* préparation du *cirage anglais; essai des manganèses;* décapage du zinc au moment des soudures (1 d'acide + 1 d'eau pour le zinc neuf; acide sans eau, à 20 ou 21°, pour les lames de zinc anciennement posées). Transformation du carbonate natif de baryte en sulfate en ajoutant à l'acide sulfurique 0,05 d'acide chlorhydrique; *mélange frigorifique* avec le sulfate de soude en cristaux, dans les appareils dits *glacières artificielles;* diverses analyses et opérations des laboratoires. Quant à l'acide chlorhydrique faible et presque sans valeur commerciale, on l'emploie dans quelques localités, notamment à Twista en Allemagne, pour traiter des grès contenant 0,02 de carbonate de cuivre et former un chlorure dont on précipite le métal par des rognures de fer.

Sulfate de soude. — Le sulfate de soude s'applique à la fabrication du verre : on choisit le plus pur pour la gobeleterie et la confection des glaces; celui qui ne contient pas trop d'oxyde de fer peut servir à la fabrication du verre à vitres; un peu plus impur, il s'emploie dans la fabrication des cloches et vitres de châssis pour les jardins; plus chargé d'oxyde de fer, il entre dans la composition des mélanges pour verre à bouteilles.

Le sulfate de soude s'emploie en outre pour préparer les *sels de Glauber et d'Epsom* (ci-après décrits). 5 kilogr. de sulfate de soude brut dans 100 litres d'eau forment une solution où l'on immerge 100 litres des grains de semence avant de les mélanger avec 2 kilogr. de chaux hydratée pulvérulente : c'est un des meilleurs *procédés de chaulage* pour prévenir les maladies du blé (*carie*, *charbon*) engendrées par des végétations cryptogamiques. Chaque immersion d'un hectolitre de grains absorbant 15 à 20 litres du liquide, on renouvelle celui-ci dans cette proportion jusqu'à ce que l'on ait préparé ainsi toute la semence pour la terre à emblaver. On se sert du sulfate de soude pour *décomposer le chlorure de calcium* dans les eaux salées et dans les eaux mères des salpêtreries, ainsi que pour *décomposer l'acétate de chaux* et obtenir de l'acétate de soude dans les fabriques où l'on épure l'*acide acétique* obtenu en carbonisant le

Digitized by Google

bois en vases clos. Le sulfate brut décomposé par le charbon donne le *monosulfure de sodium*, propre à la *préparation des bains sulfureux sans odeur;* le principal emploi du sulfate de soude consiste dans la *fabrication de la soude artificielle*, décrite plus loin.

6. Raffinage du sulfate de soude.

Le sel de Glauber est un produit commercial que l'on obtient en faisant dissoudre, jusqu'à saturation, le sulfate de soude brut dans l'eau bouillante; on sature par quelques centièmes de craie (carbonate de chaux, si le sulfate est acide). La chaudière est alors couverte (*), et, après avoir laissé déposer pendant deux ou trois heures, on décante au moyen d'un siphon; si le liquide n'est pas parfaitement limpide, on le filtre sur une toile pelucheuse de coton.

La solution donnera du sel de Glauber si on la fait cristalliser dans des vases plats (en bois, intérieurement doublés de plomb, ayant, par exemple, 2 mètres de long, 1 mètre de large, 3 à 4 centimètres de profondeur). La cristallisation commence lorsque la température s'est abaissée de quelques degrés au-dessous de 33°; elle doit s'achever tranquillement. Le produit cristallisé se présente alors sous la forme de prismes diaphanes longs et gros, dont on sépare l'eau mère en ouvrant une bonde de fond à l'un des bouts et en inclinant le cristallisoir. Dès que les cristaux sont égouttés, on les enlève à la pelle, on les étend sur une table en bois blanc, puis on les embarille avant que l'air ait pu commencer à enlever l'eau de cristallisation, ce qui les ferait effleurir partiellement et ternirait leur surface (on favorise par un courant d'air cette efflorescence si l'on veut préparer du sulfate sec).

La même solution, éclaircie par le repos ou la filtration, pourra donner du sel d'Epsom si on la verse dans des vases profonds (caisses en bois doublées de plomb, ayant, par exemple, 75 centimètres de large, autant de profondeur, et 1 à 2 mètres de longueur); dès que la température sera abaissée au-dessous de 33°, on agitera lentement avec une spatule de bois, afin de faire précipiter les menus prismes au fur et à mesure de leur cristallisation et de les détacher des parois : alors tous les cristaux resteront

(*) Cette opération peut se faire dans un cuvier chauffé par la vapeur qu'injecte un tube de cuivre venant d'un générateur.

Digitized by Google

menus. On terminera l'opération par l'égouttage, la dessiccation ménagée et l'embarillage. Cette forme du sulfate de soude cristallisé ressemble aux cristallisations ordinaires du sulfate de magnésie qu'on tirait autrefois de la localité d'Angleterre, qui lui fit donner le nom de *sel d'Epsom*.

Ce fut, en effet, ce dernier sel qu'on voulut imiter par le sulfate de soude, produit à meilleur marché et dont les qualités légèrement purgatives diffèrent peu d'ailleurs. On comprend donc facilement que, dans la médecine humaine et vétérinaire, on obtienne des effets semblables de l'emploi du sel de Glauber et du sel d'Epsom, puisque souvent c'est le même sel qu'on vend sous les deux dénominations. Si l'on voulait s'assurer de la nature véritable du sulfate qu'on aurait acheté, il suffirait de le dissoudre et d'y ajouter une solution de carbonate de soude. Cette solution, si le sel essayé était l'ancien sel d'Epsom, troublerait aussitôt le liquide en précipitant 1 équivalent de carbonate de magnésie; tandis que si c'était du sulfate de soude, le même réactif (carbonate de soude) n'y produirait aucun trouble.

Le sulfate de soude cristallisé se compose de sulfate 1 équiv..	887,5	2012,5
Plus 10 équivalents d'eau de cristallisation.....	1125	

Il contient donc sensiblement 0,56 d'eau et 0,44 de sulfate sec.

Un courant d'air sec, même à froid, peut enlever aux cristaux de sulfate de soude l'eau qu'ils contiennent, et les réduire à l'état de sulfate anhydre pulvérulent.

Pendant cette dessiccation il peut se former un hydrate intermédiaire contenant 7 équivalents d'eau pour 1 équivalent de sulfate.

Quant au sulfate de soude qui se précipite en cristaux grenus dans une solution chauffée à 33° ou au-dessus, c'est un sulfate anhydre qui peut s'effleurir dans l'air humide en formant alors un hydrate à 7 équivalents d'eau.

Le sulfate de soude cristallisé à 10 équivalents d'eau absorbe une grande quantité de chaleur en se dissolvant dans les 0,8 de son poids d'acide chlorhydrique; on applique cette propriété pour congeler de petites quantités d'eau.

Digitized by Google

7. Sel marin, soude, potasse, etc., extraits de la mer (*).

Les observations de Green sur la double décomposition du sel marin par le sulfate de magnésie en dissolution et un fait constaté par Berthier avaient prouvé que cette double décomposition est possible et facilitée par un abaissement de la température du mélange.

Les deux composés existant dans l'eau de la mer, on comprend que l'on ait songé à profiter de leur double réaction pour en obtenir du sulfate de soude. Mais cette extraction n'était pas réalisable économiquement avant que les travaux de M. Balard eussent prouvé que l'on peut en effet faciliter la double décomposition en tenant compte de ces deux principes : d'une part, que le mélange de deux sels différents dans leur base et leur acide augmente la solubilité de chacun des sels; d'autre part, que le mélange de deux sels semblables par la base ou par l'acide diminue la solubilité de chacun d'eux.

De là le procédé que nous allons décrire et qui offre la base d'une grande industrie.

Extraction du sel. — Le procédé d'extraction du sel adopté dans les salines du Midi, favorisé par le climat, est le plus convenable sous le rapport du fractionnement méthodique des produits : il permet d'éliminer une grande partie des substances étrangères, notamment le sulfate de chaux, avant le salinage, d'obtenir le sel plus pur, en cristaux plus solides qu'on ne les obtient par les autres procédés, et de mettre à part les eaux mères au terme de densité propre à l'industrie nouvelle. Voici comment on opère :

L'eau de la mer est introduite, d'abord, dans de vastes bassins plus ou moins profonds où elle demeure assez calme pour laisser déposer les matières étrangères en suspension; puis à l'aide de vannes, on fait couler, à volonté, de ces réservoirs communs, l'eau de mer dans des bassins peu profonds, graduellement moins étendus, disposés à la suite les uns des autres, et séparés

(*) *Voy.* pages 64 et 65, la composition de l'eau de mer, d'après M. Usiglio. Il paraît certain, d'après les analyses de M. Vicat, que les eaux de la Méditerranée diffèrent sensiblement, quant aux proportions de substances qui s'y trouvent dissoutes (et notamment par les sels magnésiens), des eaux de l'Océan.

Digitized by Google

seulement par des banquettes en terre argileuse, de manière à utiliser le plus possible l'emplacement.

L'établissement d'une saline est facile lorsque le terrain est argileux dans une épaisseur de 75 centimètres et au delà.

Les eaux, après avoir parcouru les premières séries de bassins, se sont évaporées graduellement jusqu'à 20° et ont successivement déposé : 1° de l'oxyde de fer (sesquioxyde hydraté) et du carbonate de chaux ; 2° du sulfate de chaux cristallisé ($CaO,SO^3,2HO$), depuis 15 jusqu'à 20° de l'aréomètre ; elles sont alors distribuées (parfois en les élevant de 1 ou 2 mètres) dans les bassins moins profonds encore et moins étendus, proportionnellement à la diminution du volume de l'eau.

Le tableau ci-dessous indique le poids et la composition des dépôts qui se séparent de l'eau de mer à mesure qu'elle se concentre depuis 5° Baumé jusqu'à 25 (*).

Degrés Baumé.	Dépôts.	(Pour 10 litres d'eau de mer.)
7°,10	0gr,672	carbonate de chaux.
	0 ,031	oxyde de fer.
16 ,75	0 ,530	carbonate de chaux et trace de carbonate de magnésie.
	5 ,600	sulfate de chaux cristallisé.
20 ,50	5 ,600	id.
22 ,00	1 ,800	id.
25 ,00	1 ,600	id.

Lorsque, par suite de l'évaporation, la solution marque 25°, on la dirige vers la série des bassins moins profonds appelés *tables à sauner* ou *à saliner*.

Au fur et à mesure de l'évaporation, les eaux saturées laissent précipiter du sel marin en cristaux ; la diminution de volume est compensée, comme on va le voir, par l'introduction de nouvelles solutions à 25°.

Les premières tables reçoivent ces eaux à 25°, qui se renouvellent et qui sont les plus riches en sel, tandis que les eaux qui ont donné une partie de leur sel, sont refoulées successivement dans les dernières tables : moins riches alors, elles déposent du sel graduellement moins pur ; le sel qui se dépose dans les eaux de 30 à 32° est en cristaux moins gros et moins transparents : cela tient à ce que le chlorure de magnésium, devenu plus abondant, fait précipiter plus vite le sel marin en diminuant sa solu-

(*) Ces nombres résultent des expériences directes faites par M. Usiglio, en soumettant les solutions à une évaporation lente, par une température de 40° centésimaux.

Digitized by Google

bilité; les qualités des sels se maintiennent donc uniformément graduées dans la série des tables.

On continue à saliner de cette manière pendant toute la durée de la belle saison; on fait ensuite la récolte du sel que l'on dispose en tas sur le terrain autour des tables, afin qu'il s'égoutte et se dessèche à l'air; il se trouve dès lors prêt à être mis en sacs, expédié aux fabriques ou livré au commerce.

Le tableau ci-dessous indique la nature et les proportions des sels dans les dépôts qui se forment successivement pendant la concentration.

Degrés à l'aréomètre Baumé.	10 lit. eau de mer réduite après les dépôts, à.....	Sulfate de chaux.	Chlorure de sodium.	Sulfate de magnésie.	Chlorure de magnesium.	Brômure de sodium.
26°,25	0lit,950	0gr,508	32gr,614	0gr,040	0gr,078	»
27 ,00	0 ,640	1 ,476	96 ,500	0 ,130	0 ,356	»
30 ,02	0 ,302	0 ,144	26 ,240	0 ,174	0 ,150	0gr,358
32 ,04	0 ,230	»	22 ,720	0 ,254	»	0 ,518

Préparation des eaux mères. — Lorsque les eaux mères, après avoir déposé du sel marin dans les dernières tables, sont chargées de sels étrangers au point de marquer 32° à l'aréomètre Baumé, elles fournissent, en se concentrant jusqu'à 35°, une ou deux cristallisations contenant, à peu près, parties égales de sulfate de magnésie et de sel marin (*).

Les principaux inconvénients qui ont très-longtemps entravé ces opérations résident dans la perméabilité des sols même bétonnés et l'inconstance des saisons; les difficultés et déperditions qui en résultent s'aggravent lorsque la concentration à l'air est poussée jusqu'à 35°, puisque le même volume de liquide perdu représente graduellement de plus fortes quantités des composés

(*) Cette eau mère passe successivement dans deux séries de *tables* ou bassins plats (en argile rendue compacte par le piétinement des chevaux): elle donne d'abord pendant le jour un dépôt de sel marin et durant la nuit une cristallisation de sulfate de magnésie et de sulfate double de potasse et de magnésie à 6 équivalents d'eau. L'eau mère surnageant ces cristallisations est décantée dans d'autres tables; elle fournit, par suite de l'évaporation, une cristallisation contenant surtout un chlorure double de potassium et de magnésium (2MgCl,KCl,10HO). On décante encore le liquide surnageant, et s'il marque 39°, sa concentration s'arrête à ce terme. On le jette alors à la mer; toutefois il pourrait être utilisé au profit de l'agriculture, comme engrais, en raison des petites quantités de composés sodiques, potassiques, et des matières organiques azotées qu'il renferme.

Digitized by Google

salins; le nombre des nuits froides utiles pour favoriser la double décomposition entre le chlorure de sodium et le sulfate de magnésie est restreint, et l'on est exposé à la perte d'une récolte par un changement de temps imprévu. Lorsqu'en traitant les eaux à 35° on en veut éliminer le sulfate de magnésie, il est nécessaire que ces eaux n'aient pas été trop affaiblies, et leur exposition en couches minces fait craindre soit une température trop haute qui empêcherait la cristallisation du sulfate de magnésie, soit une température trop basse qui entraînerait une partie de la potasse.

Presque toutes ces difficultés disparaissent devant la nouvelle méthode adoptée par M. Merle, l'habile directeur de ces salines de la Camargue et d'Alais.

Ce perfectionnement radical se fonde sur l'application de l'ingénieuse machine de M. Carré, qui produit industriellement l'abaissement de la température.

Traitement direct des eaux concentrées par le froid artificiel à très-basse température.

Voici comment s'effectue l'opération :

Les eaux de la mer sont, comme nous l'avons dit plus haut, évaporées sur le sol pendant l'été, mais seulement jusqu'à 28° de l'aréomètre Baumé; elles ont alors déposé les 0,8 du sel marin qu'elles contenaient.

On les fait écouler dans de grandes citernes bétonnées de $4^m,5$ de profondeur et d'une contenance de 40 à 50 000 mètres cubes (*).

Ici se termine le travail de la saline. Les opérations subséquentes sont plus particulièrement manufacturières; elles s'effectuent régulièrement au moyen de la houille.

Cristallisation et extraction du sulfate de soude. — On amène à volonté par un tube souterrain les eaux des citernes dans le vase où sont disposés les tubes réfrigérants continuellement remplis d'ammoniaque liquéfiée par la machine de M. Carré (**).

(*) Comme elles doivent être ultérieurement étendues d'environ 0,1 d'eau douce, l'eau pluviale qu'elles reçoivent accidentellement dans ces réservoirs n'est nullement nuisible; en effet, si le sulfate de soude était obtenu dans les eaux mères à 28° par un abaissement de température jusqu'à — 18°, il entraînerait avec lui des cristaux de l'hydrate de chlorure de sodium, qui commence à se former à — 10°; déjà l'approvisionnement des eaux à 28° s'élève à plus de 100 000 cubes pour ce travail courant.

(**) En même temps que les eaux salées arrivent, on y ajoute, par un

Digitized by Google

Ce n'est qu'après avoir passé dans des tubes autour desquels circulent les eaux à — 18° éliminées d'une opération précédente (afin de profiter par échange d'une partie du *froid* qu'elles entraînent) que les eaux du réservoir arrivent au congélateur en moyenne à — 10°; là elles se refroidissent jusqu'à — 18°, température convenable pour que les 0,85 de leur sulfate de soude se dépose en petits cristaux; le mouvement très-lent d'un congélateur fait tomber ceux de ces cristaux qui adhèrent aux tubes. Tous les cristaux sont ainsi amenés au fond d'une bâche inclinée dans laquelle une chaîne à godets garnis de toiles métalliques puise ces menus cristaux, qui s'égouttent en montant et arrivent au haut d'un plan incliné au bas duquel les attendent les wagonets qui se succèdent pour les transporter aux turbines à égouttage forcé (*).

Ce sulfate cristallisé presque absolument pur est exempt de fer, mais il contient au delà des 10 équivalents d'eau de cristallisation (0,54), environ 0,03 d'eau interposée. On peut le faire servir directement aux usages du sulfate de soude cristallisé, mais pour toutes les autres applications (*voy.* ci-dessus, p. 353) on doit le dessécher.

A cet effet on l'étend sur des plateaux à rebords en tôle disposés à la suite les uns des autres sur des sortes de trucs roulant sur des rails dans un long carneau que parcourt en sens inverse l'air chaud (comme dans les fours à *recuire des verreries*), les cristaux se liquéfient, l'eau s'évapore à la superficie, le sulfate précipité se dessèche graduellement, devenu complétement anhydre près du foyer; une porte que l'on ouvre livre passage au plateau qui en est chargé et que l'on remplace à l'autre bout du carneau par un plateau portant du sulfate égoutté à la turbine; l'opération est donc continue, sauf quelques intermittences. Toutefois on ne parvient encore à évaporer dans cet appareil que 4 kilogr. d'eau par kilogramme de houille. Ce n'est guère plus que la moitié du maximum de l'effet pratique réalisé dans les générateurs et le quart de l'effet théorique.

Extraction du chlorure de sodium (*sel fin*). — Les eaux mères qui, sorties du congélateur à — 18°, ont ensuite circulé autour des tubes amenant les eaux des citernes et abaissé à — 10° la tem-

---

mince filet, la quantité d'eau nécessaire pour prévenir la précipitation du sel marin hydraté. On s'assure à l'aide de fréquents essais que la dose utile n'est pas dépassée.

(*) *Voy.* la description de ces turbines, au chapitre *de l'extraction et du raffinage des sucres*, 2e volume.

Digitized by Google

pérature de celles-ci, ces eaux mères dont on a retiré les 0,85 du sulfate de soude, en retiennent 0,15 qui ne nuisent pas à l'extraction successive des chlorures de sodium, de potassium et de magnésium. On commence par les saturer de chlorure de sodium en les filtrant au travers du sel marin récolté dans la saline sur le sol; versées en cet état dans des chaudières évaporatoires usuelles, elles produisent une abondante écume qu'on enlève soigneusement, puis en continuant l'ébullition on fait précipiter en menus cristaux du sel marin dit *fin-fin* auquel on fait subir par la turbine un égouttage forcé et que l'on peut épurer de toute trace de chlorure de magnésium, amer et déliquescent, à l'aide d'une sorte de *clairçage* méthodique par de petites quantités d'une solution de sel marin graduellement plus pur (comme on utilise les sirops dans le clairçage du sucre).

Extraction du chlorure de potassium. — Lorsque par la précipitation du *sel fin* les eaux mères de plus en plus concentrées arrivent à la densité de 34° Baumé, on les fait écouler dans des cristallisoirs où des cristaux de chlorure double de potassium et de magnésium à 12 équivalents d'eau se forment par le refroidissement; l'eau mère qui marque à froid 34 à 35° ne contient plus sensiblement de chlorure de potassium.

Les cristaux du sel double agités pendant une heure avec la moitié de leur poids d'eau froide laissent dissoudre presque tout le chlorure de magnésium avec un peu de chlorure de potassium qui rentre dans les opérations précitées. Quant aux cristaux, lavés et soumis à l'égouttage forcé dans les turbines, ils sont ainsi amenés au titre de 0,90 de chlorure de potassium pur; les 0,10 excédant se composent d'eau, de traces de sels magnésiens et de substances terreuses. En cet état, le chlorure de potassium est employé avec succès pour transformer dans une solution à chaud l'azotate de soude en azotate de potasse; celui-ci est obtenu cristallisé par le refroidissement du liquide après que par l'ébullition le chlorure de sodium formé s'est précipité en cristaux (*).

Extraction du chlorure de magnésium. — Les eaux mères éliminées du chlorure double dans l'opération précédente sont

(*) Le chlorure de potassium au litre de 0,90 pourrait servir à la fabrication de la potasse par les procédés Leblanc (*voy.* plus loin les fabrications du sulfate de soude et de la soude); mais pour le transformer d'abord en sulfate, il faudrait se servir d'acide sulfurique à 40° (au lieu de l'acide à 52 ou 60° usité pour décomposer le sel marin); d'ailleurs la potasse brute obtenue est plus

Digitized by Google

brunes et saturées à froid de chlorure de magnésium; concentrées à 38°, elles donnent en refroidissant en masses cristallines du chlorure de magnésium blanc et pur qui se dépose ; on pourrait l'employer dans des mélanges réfrigérants. M. Balard a proposé de le décomposer par la chaleur en vase clos pour recueillir le gaz chlorhydrique condensable dans l'eau et le résidu de magnésie applicable à la confection des briques et creusets réfractaires et des ciments hydrauliques (*voy.* plus loin); on s'en est servi pour prévenir la poussière sur les routes, en raison de sa propriété hygroscopique très-grande; jusqu'ici ces applications n'ont pu acquérir assez d'importance pour en utiliser de grandes quantités.

Extraction du brôme. — Les eaux mères à 38° Baumé, dans lesquelles le chlorure de magnésium s'est déposé, retiennent en combinaison la plus grande partie du brôme originairement contenu dans l'eau de la mer d'où elles proviennent (*).

On le retire par le procédé suivant : Ces dernières eaux mères sont chauffées dans une chaudière en tôle jusqu'à la température de leur ébullition, 125° c^r^; on les fait écouler dans un vase en pierre siliceuse d'une contenance de 1 à 2 mètres cubes (pareil à ceux dont on fait usage dans le midi de la France pour extraire le chlore et fabriquer l'hypochlorite de chaux). Ce vase est fermé par un obturateur en pierre semblable dans lequel sont pratiqués deux trous : l'un reçoit un tube droit de verre ou de porcelaine plongeant dans le liquide; dans l'autre trou on engage un tube recourbé qui traverse une double enveloppe en verre où circule de l'eau froide. On introduit par le tube droit de l'acide sulfurique à 52 ou 54°, tel qu'il sort des chambres, et du bioxyde de manganèse, tendre, facilement attaquable par les acides que l'on a préalablement soumis à l'ébullition dans l'eau afin d'en éliminer les gaz et de modérer sa réaction qui pourrait produire une trop vive effervescence et faire monter en mousse la solution visqueuse. On dirige en même temps dans le liquide un jet de vapeur engendrée sous une forte pression (pour éviter qu'elle se condense dans le trajet).

---

compacte, en raison de la fusibilité plus grande du carbonate de potasse, et plus difficile à lessiver. Enfin, il se volatilise plus de potasse que de soude dans le four à réverbère; l'opération exigerait donc certaines précautions spéciales. Le chlorure de potassium peut servir directement à la fabrication de l'alun et à la préparation du chlorate de potasse.

(*) Les iodures se sont également concentrés dans ces eaux mères, mais en trop faible quantité pour en être économiquement extraits.

Digitized by Google

Le brôme se dégage en vapeurs; il se condense dans le tube réfrigérant et s'écoule liquide dans un récipient à l'extrémité.

Lorsque l'on peut ajouter dans le grand vase de l'acide sulfurique et du bioxyde de manganèse sans produire de nouvelles vapeurs rouges, l'opération est à son terme; on laisse écouler le liquide en ouvrant un robinet en grès adapté au bas du vase en pierre et l'on procède à une autre opération.

Si l'on veut se faire une idée de l'importance de cette industrie, il faut se rappeler que la fabrication annuelle du sulfate de soude en France s'élève à 650 000 quintaux, qui, pour la plus grande partie, se préparent en laissant perdre l'acide chlorhydrique au grand détriment de la végétation des alentours.

D'ailleurs le traitement des eaux mères des salines constitue pour la production des sels de potasse une source précieuse, car les forêts d'Amérique, de Russie, de Hongrie et de Toscane, qui fournissent par voie d'incinération les potasses commerciales, s'épuisent et ne se renouvellent pas.

Les eaux de la mer sont intarissables; leur évaporation ainsi que le traitement de l'eau mère des salines dans le midi de la France, comme dans beaucoup d'autres contrées méridionales, paraissaient, dans un avenir peu éloigné, devoir seules combler le déficit qu'éprouve la production des potasses *naturelles*, lorsqu'une ressource inattendue, l'exploitation d'énormes dépôts accumulés dans la série des siècles, est venue offrir récemment un puissant auxiliaire à cette industrie.

8. Nouvelle source de potasse.

De nombreuses sources salées ainsi que les affleurements de gypse et d'anhydrite, qui d'ordinaire occupent la partie inférieure des dépôts de sel gemme, avaient révélé l'existence de grandes formations salines dans les bassins de la Thuringe et de Magdebourg; les sondages multipliés depuis quarante ans avaient prouvé que le sel y forme plusieurs couches distinctes et s'y rencontre à plusieurs niveaux géologiques. Ce fut dans les travaux de recherches entrepris en vue de rencontrer le sel gemme exploitable sous de bonnes conditions, que l'on reconnut vers 1859 une formation puissante de sels de potasse à Stassfurt en Prusse, près de Magdebourg, et dans un petit duché limitrophe à Anhalt-Bäremberg. Cette découverte eut un grand retentissement parmi toutes les personnes qui, s'occupant de science appliquée, savent

Digitized by Google

quel immense intérêt s'attache à la production et à la consommation de la potasse sous diverses formes. Le mémoire du docteur Reichardt, les travaux et les publications de MM. Bischof, le savant directeur de la saline prussienne, OEhlurer et Von Derschau, ingénieurs de la mine, et de MM. Fuchs, Nivoit et A. de Selles, ingénieurs français, ont parfaitement fait connaître l'état de cette remarquable exploitation.

De 1853 à 1857, le fonçage de deux puits à Anhalt et de deux autres à Stassfurt montra qu'à la profondeur de 207 et 324 mètres il existe une couche de 47 à 52 mètres de sels de potasse, de soude et de magnésie destinée à former l'objet principal de l'exploitation; au-dessous se rencontre la couche de sel gemme dans laquelle la sonde a pénétré jusqu'à 27 à 30 mètres sans la traverser (*).

Les sels qui se rencontrent dans l'ordre inverse du fonçage (c'est-à-dire de bas en haut) comprennent six substances principales :

Sel gemme, avec filets minces d'anhydrite;

Chlorure de sodium impur, magnésien, déliquescent;

Kieserite, sulfate de magnésie;

Carnallite, chlorure double de potassium et de magnésium, composé le plus abondant après le sel gemme (à l'état pur $KCl + 2MgCl + 12HO$);

Tachydrite, chlorure double de calcium et de magnésium;

Stassfurtite, variété de boracite.

Plus quelques substances dont le rôle est très-secondaire : *sylvine*, chlorure de potassium, *polyhalite*, sulfates de potasse, de chaux et de magnésie, traces de brôme, cœsium et rubidium.

(*) Les terrains à formations salines se succèdent dans l'ordre suivant à partir de la superficie :

Alluvions-diluvium;

Grès bigarrés représentés par des alternances de grès rougeâtres, gris et bleuâtres, d'argiles et schistes argileux de roggeinstein et de calcaire compacte gris;

Couche irrégulière de schistes argileux rougeâtres avec filets de gypse fibreux, puis anhydrite et gypse fibreux massif, avec petites veines argileuses à la partie inférieure;

Argiles grises bitumineuses imprégnées de chlorure de sodium, de chlorure de potassium et gypse, sels de potasse, de soude et de magnésie;

Sel gemme. Celui-ci, bien qu'il contienne 97,55 à 98,72 de sel pur, est impropre à la consommation directe, parce qu'il s'y trouve de petites veines d'anhydrite, dont on ne peut le débarrasser économiquement. Dans l'exploitation des bulles de gaz hydrogène carboné, air et acide carbonique se rencontrent principalement à la partie supérieure de la formation parmi les sels déliquescents.

Digitized by Google

La carnallite triée et broyée, livrée aux usines contient pour 100 : 15 à 20 de chlorure de potassium, moyenne 17 ; chlorure de sodium, 22; chlorure de magnésium, 23,5; sulfate de magnésie, 9; eau, 28. Le traitement consiste : 1° dans une dissolution à chaud qui sépare surtout le sulfate de magnésie et le chlorure de sodium ; 2° une cristallisation lente, par évaporation et refroidissement, qui donne du chlorure de potassium ; 3° concentration des eaux mères et cristallisation semblable ; 4° traitement analogue des eaux mères, donnant une sorte de carnallite impure, dont on extrait du chlorure de potassium par dissolution et cristallisation ; 5° lavage et séchage des cristaux ainsi obtenus et embarillage.

MM. Voster et Grüneberg sont parvenus à utiliser un des produits accessoires, la kieserite (sulfate de magnésie) : ils la transforment en sulfate de potasse à 0,95 par voie humide ; en se fondant sur cette réaction

$$3SO^3,MgO + KCl + 2MgCl = KO,SO^3 + 2MgO,SO^3 + 3MgCl,$$

le sulfate de potasse et de magnésie est dédoublé en sulfate simple par des lavages.

La production des usines de Stassfurt et d'Anhalt s'est élevée en 1864 à 16 500 000 kilogr. de chlorure de potassium riche à 80 pour 100; il a pu être livré au Havre et même à Paris au prix de 25 francs les 100 kilogr. Son application principale, comme celle du chlorure de potassium d'Alais, est dans la transformation de l'azotate de soude du Pérou en azotate de potasse; aussi les fabriques de salpêtre en consomment-elles actuellement de grandes quantités. Toutefois cette consommation serait bien insuffisante pour employer les produits de ces usines qui trouvent un débouché plus grand dans la consommation du sulfate de potasse qu'elles préparent en transformant, par double décomposition, la kieserite et le chlorure de potassium en chlorure de magnésium et sulfate de potasse; ce dernier pouvant lui-même être transformé en potasse par la craie et le charbon, d'après le procédé de Leblanc (*voy.* plus loin la fabrication de la soude artificielle et les applications spéciales des soudes et des potasses).

Avant la découverte des chlorures déliquescents à la partie supérieure du gisement de sel gemme à Stassfurt-Anhalt, la production de la potasse était limitée ou du moins ne semblait

Digitized by Google

pouvoir de longtemps fournir cette base alcaline ou ses composés salins qu'à des prix élevés; elle avait trois origines principales :

1° La source la plus ancienne de potasse *naturelle* se rencontre dans les cendres de bois et autres produits végétaux, en Amérique, Russie, Hongrie, Bohême, Italie; cette production décroît d'année en année, malgré les quantités produites par l'industrie de la distillation des mélasses de betteraves;

2° L'azotate de potasse (salpêtre de houssage) provenant du lessivage des terres salpêtrées de l'Inde (Bengale), de la Hongrie, des grottes de Ceylan, etc.;

3° Le sulfate de potasse et le chlorure de potassium obtenus des eaux mères des marais salants du Midi, des salines et des cendres de varechs (*).

Aujourd'hui et pour un temps dont on ne peut assigner le terme, l'épuisement des sources de la potasse n'est plus à craindre, grâce à la production des mines de Stassfurt; aussi est-on préoccupé maintenant surtout de trouver des débouchés aux sels de potasse qu'elles fournissent en abondance sous différentes formes. C'est surtout vers les besoins de l'agriculture et pour restituer au sol la potasse enlevée tous les ans par les récoltes de blés, de betteraves, etc., que se tournent aujourd'hui les espérances des exploiteurs des mines de Stassfurt et des eaux mères sur les marais salants.

9. Eaux mères des salines : nouvelle méthode.

L'abaissement de moitié dans le cours commercial du chlorure de potassium vient de déterminer quelques modifications notables dans les procédés des marais salants de la Camargue, de

(*) On obtient en outre, suivant les procédés de M. Mauménée, par le lavage de la laine des moutons, un carbonate de potasse très-riche, contenant à peine 3 à 4 centièmes de carbonate de soude; mais ce produit se vend à haut prix, 80 fr. les 100 kilogr. (en 1864). Sa production est nécessairement restreinte et tendrait à diminuer à mesure que le système de parcage des moutons se développe et rend directement au sol les composés potassiques et les matières organiques que les eaux pluviales reprennent aux bêtes ovines. Dans le traitement manufacturier, une toison fournit en moyenne 300 gr. de suint desséché, contenant carbonate de potasse 133,5, chlorure de potassium 9, sulfate de potasse 7,5, matières organiques 130 : on obtient environ 150 gr. de sels de potasse.

Ainsi donc, la quantité maximum de composés potassiques que fourniraient les 6 000 000 de moutons ou brebis en France, dont la laine pourrait être soumise à cette opération, représenterait à peine 900 000 kilogr., c'est-à-dire 5 pour 100 des quantités produites annuellement dans les usines de Stassfurt.

Digitized by Google

façon à retirer les 0,45 de la potasse des eaux mères sous forme de chlorure et le surplus 0,55 à l'état de sulfate. Voici comment opère dans ces salines M. Merle, gérant de la compagnie qui exploite plus en grand les procédés de M. Balard :

Comme autrefois dans les usines de l'Hérault, on laisse les eaux mères se concentrer sur le sol par l'évaporation; on récolte trois sortes de dépôts : le 1er, formé dans les eaux concentrées à 32°, est formé exclusivement de sel marin; le 2e, entre 32 et 35°, composé à parties égales de sel marin et de sulfate de magnésie dit *sel mixte;* le 3e, entre 35 et 37°, dit *sel d'été*, contient encore du sel marin et du sulfate de magnésie, mais toute la potasse est venue s'y concentrer, en partie sous forme de sulfate double de potasse et de magnésie, en partie à l'état de chlorure double de potassium et de magnésium.

Le sel mixte est dissous sur place et la solution, mise dans de grands réservoirs, passe successivement aux machines réfrigérantes, où s'effectue par double décomposition la transformation en chlorure de magnésium et en sulfate de soude que l'on ramasse et que l'on fait égoutter, comme nous l'avons dit plus haut.

Le sel brut dit *sel d'été*, mis en réserve, est dissous, au fur et à mesure des besoins, dans de l'eau douce chauffée de 90 à 100°; il laisse cristalliser par refroidissement le sulfate double de potasse et de magnésie KO,SO^3+MgO,SO^3+6HO. A la vérité, on ne retire guère plus ainsi que la moitié de la potasse contenue dans le sel d'été; l'autre moitié reste dans les eaux mères. En Camargue, ces eaux mères sont soumises actuellement à un froid artificiel de — 15 à — 17°; le sulfate de soude qu'elles peuvent donner cristallise; on dirige alors le liquide surnageant dans les chaudières évaporatoires, où à mesure qu'il se concentre le sel marin se dépose; c'est alors que, mélangées avec la proportion convenable de chlorure de magnésium de l'opération précédente, ces eaux mères abandonnent leur potasse à l'état de chlorure double de potassium et de magnésium, que l'on dédouble facilement ensuite par un lavage à l'eau froide, comme nous l'avons dit plus haut.

Quant au sulfate double de potasse et de magnésie représentant les 0,55 de la potasse contenue dans les eaux mères, avant de le transformer en carbonate de potasse par le procédé Leblanc, il faut en éliminer le plus possible du sulfate de magnésie. D'après M. Merle, deux redissolutions à chaud et cristallisations suffisent pour faire passer dans les eaux mères une grande partie du sulfate de magnésie et obtenir un mélange de sulfate simple de

Digitized by Google

potasse et de sulfate double contenant 0,80 de sulfate de potasse et 0,20 de sulfate de magnésie; ce mélange est convenable pour fabriquer la potasse artificielle qui est rendue poreuse par l'interposition de la magnésie et facile à lessiver, tandis que la potasse brute que l'on obtiendrait avec le sulfate de potasse pur serait tellement compacte qu'il faudrait l'exposer en fragments à un jet de vapeur assez prolongé pour la déliter avant le lessivage (*).

Tout paraît organisé maintenant en Camargue pour une grande production : les 15 hectares destinés à produire les dépôts de sels mixtes et de sels d'été sont recouverts d'une couche imperméable de 8 à 10 centimètres de béton, divisée et entourée par des digues solidement bétonnées; toute cette surface se trouve convertie pour l'hiver en réservoirs qui peuvent contenir, sur une épaisseur de 1 mètre, 150 000 mètres cubes d'eaux moyennement concentrées, restant disponibles à la fin de chaque campagne. On a disposé pour les eaux plus fortes des réservoirs bétonnés plus profonds qui peuvent contenir 100 000 mètres cubes.

On peut donc espérer que les deux grandes industries de l'exploitation des mines de Stassfurt-Anhalt et des marais salants de nos contrées méridionales continueront de s'avancer de conserve dans une voie de progrès qui doit assurer l'avenir de la production des alcalis minéraux.

(*) Cette sorte d'enrichissement en sulfate de potasse s'effectue à peu de frais, car le sulfate de magnésie qui en résulte représente une quantité correspondante de sulfate de soude et, comme l'eau mère chargée de sulfate de magnésie, sert à dissoudre le sel brut de potasse de l'opération suivante; on facilite, sans avoir rien à évaporer, l'obtention du sulfate double; c'est ce qui arrive, notamment avec des sels d'été pauvres, dont le traitement donne d'autant plus de sulfate double cristallisé, qu'il se trouve en présence plus de sulfate de magnésie.

Quant au chlorure de potassium, équivalent à près de moitié de la potasse contenue dans le sel d'été, il peut servir à la fabrication du salpêtre ou même être transformé en sulfate de potasse; il se trouve dans un état de perméabilité très-favorable, car provenant d'un dédoublement à froid par une dissolution partielle du chlorure double, il est en grains tellement fins, qu'on peut le décomposer par l'acide sulfurique à 60° dans les appareils à décomposer le sel marin (*voy.* ci-dessus, p. 346 à 349) sans être obligé de le traiter, comme nous l'avons dit plus haut, par l'acide sulfurique à 40°, ce qui ne permettrait pas d'opérer dans des vases en fonte.

Le sulfate obtenu dans ces conditions favorables, provenant d'un chlorure de potassium, presque entièrement débarrassé de sel marin, pourra donner du carbonate de potasse également pur et très-propre à la fabrication du cristal, en évitant cette coloration de la matière vitreuse due à la présence de la soude.

Digitized by Google

CHLORURE DE SODIUM.

(SEL MARIN, SEL GEMME, SEL COMMUN, CHLORHYDRATE DE SOUDE.)

1. ÉTAT NATUREL. — 2. COMPOSITION, PROPRIÉTÉS. — 3. EXPLOITATION DU SEL (*). — 4. SEL GEMME ET RAFFINAGE DU SEL. — 5. PRINCIPALES APPLICATIONS DU SEL MARIN.

1. État naturel.

Le chlorure de sodium est celui de tous les sels solubles qui se trouve le plus abondamment répandu dans la nature minérale et organique : à la superficie du globe tous les terrains en renferment des proportions variables; à l'état de sel gemme on le rencontre intercalé dans les couches de muschelkalk, appartenant au groupe du trias, en masses considérables interposées entre des amas lenticulaires de sulfate de chaux; très-généralement alors il est coloré en gris, en rouge ou en jaune ocreux par de l'argile ou de l'oxyde de fer; on le rencontre aussi à l'état pur, blanc, diaphane, facile à cliver en cubes. Le chlorure de sodium fait partie des substances dissoutes dans les liquides des plantes et dans les excrétions et les déjections des animaux. Ses éléments se rencontrent, à l'état d'acide chlorhydrique, dans le suc gastrique de l'estomac et de soude carbonatée dans l'albumine du sang et des œufs (**). Un grand nombre d'eaux na-

(*) *Voy.* ci-dessus, p. 356.

(**) Certainement la plus grande partie du sel marin consommé par les animaux n'est pas assimilé; cependant il favorise la digestion, et nul doute que son intervention ne soit utile en doses modérées, variables d'ailleurs suivant les quantités naturellement contenues dans les substances alimentaires.

Voici les doses journalières qui paraissent utiles à l'accomplissement des fonctions digestives chez les hommes et les animaux :

Homme adulte.....	12 à 17gr	Génisse et vache à l'engrais..	50 à 70
Bœuf à l'engrais.....	80 à 100	Mouton et brebis.....	10 à 15
Vache laitière.....	50 à 60	Cochon.....	8 à 10

Les fourrages sur les prés salés contiennent naturellement des doses de sel largement suffisantes pour les herbivores; dans d'autres occasions les rations ci-dessus devraient être augmentées : lorsque par exemple la nourriture des animaux se compose en grande partie de pulpes ou de drèches lavées. Un des meilleurs moyens usités dans l'Est pour rationner les animaux des espèces bovine et ovine consiste à mettre à leur portée du sel en roche qu'ils peuvent lécher de temps à autre.

Digitized by Google

turelles en renferment des quantités appréciables : aussi comprend-on aisément que dans le plus immense de leurs réservoirs les eaux de la mer en offrent d'inépuisables quantités à l'industrie humaine.

2. Composition, propriétés.

Le chlorure de sodium est formé d'un équivalent de chlore 443,20 combiné avec un équivalent de sodium 287,5 : son poids équivalent est donc 730,70 représenté par la formule NaCl. Ce composé est blanc, solide, cristallisé en cubes et sans eau de cristallisation; il s'humecte sensiblement dans l'air humide et perd dans l'air sec l'eau qu'il avait absorbée (*). Ordinairement l'eau hygroscopique saturée de sel qui s'insinue entre ces cristaux détermine de petites explosions, par la vapeur qui les écarte, lorsqu'on jette ces cristaux sur le feu ou sur un corps chauffé au rouge : on dit alors que le sel décrépite. Si on continue de le chauffer, il se fond en un liquide diaphane; lorsque sa température s'élève au rouge, il se volatilise, surtout sous l'influence d'un courant d'air ou de tout autre gaz. L'eau en peut dissoudre 0,37 de son poids à 0° et 0,407 à 108°; la solution saturée à froid en contient donc 27 pour 100, et saturée à chaud, 28,9. Il a une saveur plus agréable aux hommes et probablement à tous les animaux que les autres sels. L'affinité du sel marin pour l'eau est notable, car il contracte ce liquide; en s'y dissolvant il expulse en grande partie l'air et l'acide carbonique : l'eau saturée de chlorure de sodium produit encore une partie de ces effets avec l'eau pure; cette affinité explique la contraction qu'il opère sur les tissus animaux et végétaux en faisant sortir l'eau qui les distend. La solution aqueuse du chlorure de sodium est neutre. En s'accumulant dans les cavités des corps poreux, elle cristallise par l'évaporation, ses cristaux se multiplient graduellement, pressent contre les parois de ces cavités, peuvent les briser et désagréger ainsi la plupart des matériaux de construction plus ou moins perméables (**).

(*) Le chlorure de sodium peut cristalliser avec 4 équivalents d'eau dans une solution exposée à la température de — 15° : les cristaux n'appartiennent plus au système régulier et ils perdent l'eau de cristallisation, même au sein du liquide, lorsque la température en s'élevant dépasse — 10°.

(**) Le sel marin qui, par cette force de cristallisation, sort en séries de cristaux entre les assises résistantes des pyramides d'Égypte, forme des excroissances cornues irrégulières, ayant parfois 2 centimètres de diamètre et 8 à 10 centimètres de longueur.

Digitized by Google

On doit donc employer des pierres ou briques très-compactes et résistantes pour la construction des salorges, ou rendre ces matériaux imperméables en les imprégnant à chaud de bitume et les cimentant avec le mastic bitumineux fondu.

Le sel marin est soluble dans l'acool et donne à sa flamme une coloration jaune.

3. Exploitation du sel.

Cette exploitation dans 27 départements en France comprend 76 marais salants, 12 sources salées et 1 mine de sel gemme; il y a en outre 21 laveries de sables salés qui en fournissent de petites quantités.

16 650 ouvriers y sont occupés; ces exploitations ont fourni 545 000 000 de kilogr. en 1848 et 570 324 060 kilogr. en 1847, dont 262 919 000 des marais salants du Midi, 230 923 000 des marais de l'Ouest, et 76 482 000 des salines de l'Est.

En France la consommation actuelle est répartie de la manière suivante :	dans l'alimentation et l'agriculture..	300 millions de kil.	
	pour la fabrication de la soude...	55 à 65 »	
	pour diverses industries.....	25 »	
	pêche et salaisons sur mer.....	60 à 80 »	
	Consommation totale.....	440 à 485 millions.	

Exportation, 1855, 126 131 800 kil.; 1856, 234 717 300 kil.; 1864, 124 870 600 kil.
Exportation, id. 19 960 400 kil.; id. 12 446 000 id. 12 501 500

COMPOSITION DES SELS DU COMMERCE.

SALINES.		Chlorure de sodium.	Sulfate de magnésie.	Chlorure de magnésium.	Sulfate de chaux.	Matières insolubles.	Eau hygroscopique.
Du Midi (France)	Étang de Berre 1831.	94,46	2,64	1,06	1,58	0,26	»
	Étang de Berre 1833.	99,12	0,44	»	0,39	0,05	»
	Languedoc	98,70	»	0,26	1,00	0,04	»
D'Angleterre, Chester.....		98,60	»	0,10	1,20	0,10	»
De Portugal. Saint-Ubes...	1re qualité...	95,19	1,69	»	0,56	0,11	2,45
	3e qualité...	80,60	7,27	»	3,57	0,20	8,36
De l'Ouest (France)...	Bouc	95,11	1,30	0,23	0,91	0,10	2,35
	Croisic.....	87,97	1,58	0,50	1,65	0,80	7,50

On remarquera dans ce tableau les différences que présente la composition des produits de l'étang de Berre en 1831 et 1833 : la première analyse correspond au temps où la fabrication était moins soignée; d'ailleurs en 1833 on avait adopté la méthode

Digitized by Google

qui consiste à épurer les eaux avant le salinage par l'hydrate de chaux et le sulfate de soude (*voy.* page suivante). Les sels du Languedoc, sans cette épuration spéciale, mais bien préparés, égouttés en tas et séchés, sont presque aussi purs; il en est de même des produits de Chester.

Les sels de Portugal sont caractérisés par le sulfate de magnésie qu'ils contiennent en proportions plus fortes. On avait attribué à cette circonstance les bons effets de ces sels dans la salaison des morues; mais il est reconnu maintenant que ces effets sont dus à la blancheur du sel qui évite la coloration de la morue, au volume et à la cohésion des grains qui modèrent la rapidité de leur dissolution, facilitant ainsi la pénétration graduée dans la chair; on obtient maintenant de semblables résultats avec les sels anglais et nos sels du Midi suffisamment grenus et consistants.

Les sels de l'Ouest, moins purs que les précédents, sont caractérisés par une teinte grise due à l'argile et par la proportion du chlorure de magnésium qui entretient l'humidité : ils conservent à la morue une souplesse qu'on apprécie, mais lui communiquent une teinte brune défavorable; leur prix moins élevé les fait souvent préférer par les armateurs. On emploie ce sel gris dans les cuisines, parce que, dit-on, il sale davantage : cela tient à la saveur plus piquante, mais sensiblement amère et moins agréable, du chlorure de magnésium.

Quant aux sels raffinés, leur composition est analogue à celle des produits du Midi; ils sont quelquefois plus purs encore et exempts de chlorure déliquescent; presque toujours ils contiennent quelques centièmes d'eau hygroscopique laissée par le fabricant ou absorbée dans les magasins du vendeur; ils sont d'ailleurs caractérisés par leurs formes de trémies et leurs dimensions (*voy.* page 374). Les sels et cristaux menus, dits *sels fins*, sont généralement préférés pour l'usage de la table. Les sels légers en trémies petites, moyennes ou larges, sont employés aux mêmes usages dans certaines localités; ils offrent par leurs formes régulières, faciles à discerner, une garantie contre les mélanges de diverses substances étrangères pulvérulentes.

4. Sel gemme et raffinage du sel.

Le sel extrait du puits de la mine est déposé sur un wagon qui le porte vers un atelier où des femmes et des enfants le con-

Digitized by Google

cassent, afin de trier les fragments incolores et de mettre à part, d'un autre côté, les morceaux terreux colorés en brun ou en gris rougeâtre.

Ce sel impur est placé dans des bassins (garnis de faux fonds criblés de trous) et remplis avec l'eau extraite des cavités de la mine (*). Cette eau, déjà plus ou moins salée, marquant de 18 à 20°, se sature de sel. Sa densité s'élève alors à 25° Baumé. On a préalablement clarifié les eaux salées, à un étage supérieur, avec de l'hydrate de chaux, qui transforme le chlorure de magnésium en chlorure de calcium, et laisse déposer la magnésie. Alors une addition de sulfate de soude dans la solution tirée au clair, réagissant à chaud sur le chlorure de calcium, produit du sulfate de chaux qui se dépose ou se sépare durant le schlottage, et du chlorure de sodium qui s'ajoute au même sel dont la solution est déjà chargée.

Cette double décomposition élimine tout composé déliquescent et prévient l'action dissolvante de l'humidité de l'air sur le sel raffiné : elle garantit, en grande partie du moins, le fabricant et les entrepositaires contre les déchets assez considérables qu'éprouvent souvent les sels en magasin.

Les eaux à peu près saturées de sel et marquant 25 à 26° sont dirigées par un conduit dans les grandes chaudières, peu profondes (dites poêles), où elles subissent successivement les opérations suivantes :

Schlottage : il consiste à faire bouillir le liquide et à enlever, au moyen d'une drague, le premier sel déposé, mélange de sulfate de soude, sulfate de chaux et sel : quelquefois on préfère vider entièrement alors les bassins, les nettoyer et laisser déposer le liquide avant de le soumettre à l'évaporation.

On perfectionnerait sans doute cette opération en la pratiquant dans une chaudière spéciale contenant une capsule mobile destinée à recueillir les sels précipités par ébullition (*voy.* la figure d'une chaudière de ce genre, plus loin, chapitre : *Sels des varechs*).

La solution saline épurée par le schlottage donne à volonté :

(*) On obtient directement parfois la solution presque saturée en faisant arriver de l'eau par un tube qui descend dans la masse de sel et retirant de la même cavité par un tube concentrique plus profond, à l'aide d'une pompe, la solution graduellement plus dense à mesure que le sel s'y dissout en plus fortes proportions.

Digitized by Google

1° Du *sel fin* précipité pendant l'*ébullition* et recueilli dans la capsule mobile ci-dessus indiquée ou pêché à la drague;

2° Du *sel gros*, de 96 heures, obtenu par une *évaporation tranquille*, sans ébullition, dans les poêles ou grandes chaudières plates (*) : le liquide n'étant chauffé que de 80 à 90° cent.;

3° Au bout de 96 heures, on enlève le sel à la drague, on le met égoutter et l'on remplit la chaudière avec de nouvelles solutions schlottées et limpides.

On comprend qu'entre ces limites il soit facile d'obtenir du sel en cristaux plus ou moins volumineux, suivant que la température est moins ou plus élevée, et la durée de l'évaporation plus ou moins longue.

4° On peut préparer du sel en trémies larges et légères, dites sel de Cambrai, en ajoutant 1 kilogr. d'alun à 2000 litres de solution schlottée et conduisant l'évaporation à 60 ou 66° de température, lentement et sans remuer le liquide, ou mieux encore, en évaporant par un courant d'air chaud qui passe sur le liquide et sous une voûte surbaissée;

5° Les mêmes dispositions donnent un sel compacte en gros cristaux, si l'on maintient pendant l'évaporation très-lente les cristaux au fond de la chaudière.

On voit que des chaudières en série à la suite les unes des autres donneront tous ces résultats sur un seul foyer : la première produisant le sel fin, les autres des sels de plus en plus gros.

Enfin on veut parfois fabriquer du sel gris imitant les sels de l'Ouest : il suffit de plonger quelques instants des cristaux moyens dans une solution de sel à 25°, où l'on tient en suspension de l'argile grisâtre délayée (**).

La série des chaudières évaporatoires peut, avec avantage, être disposée comme dans l'appareil évaporatoire des sels de soude indiqué fig. 6, 6 *bis* et 7, pl. X. La chaudière K (fig. 6 *bis* et 7) entretenue à l'ébullition donne le sel fin : on le recueille facilement dans les parties latérales *l*, *l* qui offrent un repos relatif; car tout le mouvement rapide d'ébullition se manifeste au-dessus du fond bombé, vers lequel rayonne la chaleur du foyer.

(*) Afin d'empêcher la réaction de l'eau salée sur la tôle des chaudières on change l'état électrique du métal en appliquant à l'intérieur des encoignures en zinc sur un centième au moins de la surface totale.

(**) Cette opération, pratiquée dans quelques salines de l'Est en vue de satisfaire les préjugés des consommateurs et d'accroître les débouchés, a parfois été considérée comme illicite.

Digitized by Google

On peut enlever le sel, soit à la drague, soit au moyen de trémies trouées qui se posent dans les deux fosses latérales *l* (fig. 7), que l'on enlève dès qu'elles se sont spontanément remplies, et qu'on laisse égoutter sur les bords de la chaudière.

Le sel pêché à la drague est accumulé dans des espèces de *trémies* plates ou égouttoirs *o*, munies d'un grillage qui laisse écouler l'eau mère dans la chaudière. Dans tous les cas, on fait dessécher le sel en l'étendant sur la sole d'une étuve chauffée par les cheminées traînantes de l'usine.

5. Principales applications du sel marin.

I. Alimentation des hommes, assaisonnement et cuisson des mets (*).

II. Agriculture : 1° *Nourriture des bestiaux*, notamment si l'on emploie des fourrages trop aqueux ou avariés, des pulpes lavées de betteraves, de pommes de terre ou de la drèche des brasseries. Contre les influences qui occasionnent quelques maladies (notamment la cachexie aqueuse), enfin pour exciter ou ranimer l'appétit qui diminue durant les derniers jours de l'engraissement des animaux (**); 2° *Chaulage des grains :* l'effet de 2 kilogr. de chaux par hectolitre de blé est plus assuré si l'on y ajoute un demi-kilogramme de sel, ou si l'on emploie 25 litres d'eau de mer pour mouiller le grain avant de le saupoudrer avec de la chaux pulvérulente hydratée.

III. Médecine humaine et vétérinaire.

IV. Salaisons : pour conserver les viandes, les produits de la pêche des morues, les peaux et intestins, les produits, verts comestibles des cultures légumières.

V. Fabrication du sulfate de soude, de l'acide chlorhydrique et du chlore; des soudes brutes et raffinées; du sel ammoniac; des protochlorure et bichlorure de mercure; des luts souples à

(*) M. Chevreul a démontré que, durant la cuisson des légumes, la présence du sel dans l'eau développe l'arome et augmente la tendreté; que la sapidité et l'arome du bouillon sont accrus sous la même influence.

(**) La proportion de sel à mettre, en ces circonstances, varie de 2 à 5 pour 1000 du poids des fourrages, suivant que ceux-ci sont plus ou moins appauvris en sel normal. Le sel appliqué en excès pendant toute la durée de l'engraissement est plutôt défavorable, car il augmente la consommation d'eau et d'aliments sans accroître proportionnellement la quantité de chair et de graisse (*voy.* ci-dessus, p. 369).

Digitized by Google

température rouge sombre; des poteries de grès vernissées; des produits des mines argentifères du Pérou; du tabac en poudre (macération).

VI. Mélanges réfrigérants des glaciers et limonadiers.

VII. Expériences diverses dans les laboratoires de chimie et de physique.

VIII. Fabrication du chlorure double de sodium et d'aluminium (*voy.* plus loin l'*extraction de l'aluminium*).

Digitized by Google

SOUDES NATURELLES.

1. PLANTES QUI FOURNISSENT LES SOUDES NATURELLES. — 2. EXTRACTION. 3. NATRON D'ÉGYPTE.

1. Plantes qui fournissent les soudes naturelles.

On désigne sous le nom de *soudes naturelles* le carbonate de soude impur, résidu de l'incinération de certaines plantes venues sur les bords de la mer ou dans les terrains salés.

En France, ce sont plus particulièrement, parmi les Chénopodées, les genres *Chenopodium*, *Atriplex*, *Portulacoïdes*, les *Salsola-tragus* et *Salsola-kali*, *Salicornia annua*, qui fournissent la soude de Narbonne ou *salicor*, et la soude d'Aigues-Mortes ou *blanquette*. Les soudes brutes obtenues de la *barille* cultivée sur les côtes d'Espagne sont très-estimées dans le commerce, et se vendent sous les noms de soudes d'Alicante, de Malaga, de Carthagène.

Parmi les Ficoïdées qui fournissent des soudes commerciales, on cite les genres *Reaumuria*, *Nitraria*, *Tetragonia* et le *Mesembrianthemum cristallinum*, dont l'incinération donne la soude de Ténériffe, dans l'île de ce nom. J'ai démontré par des expériences directes que ce *Mesembrianthemum* renferme sur toute la périphérie de ses tiges, ramifications et feuilles, des glandes remplies d'une solution blanche, diaphane, alcaline, d'oxalate de soude; ce sel, dont l'acide est décomposé pendant l'incinération, laisse en résidu sa base unie à l'acide carbonique (*).

2. Extraction.

Cette opération est fort simple : on coupe les plantes avant qu'elles soient parvenues au terme de leur végétation, on les étend sur le sol pour les dessécher, puis on les met en tas, et

(*) Dans l'intérieur des terres continentales, les glandes de la même plante que j'ai examinées renfermaient principalement de l'oxalate de potasse.

Digitized by Google

lorsque l'approvisionnement de matière sèche est suffisant, on procède à l'incinération. A cet effet, on creuse dans le sol des fosses circulaires de 1 mètre à 1 mètre $\frac{1}{2}$ de diamètre et de 1 mètre de profondeur, dans lesquelles on allume, avec les débris les plus secs, un feu que l'on alimente en ajoutant peu à peu les matières desséchées; on a le soin d'aérer la masse de façon à faire brûler toutes les parties le mieux possible. Lorsque la fosse est à demi ou aux trois quarts remplie de cendres agglomérées ou partiellement fondues, on laisse refroidir, puis on casse la masse à coups de merlin; les morceaux renfermés dans des barils sont immédiatement livrables au commerce sous le nom de soudes naturelles.

Plus loin, en parlant de l'extraction de l'iode, du brôme, des chlorures de sodium et de potassium, des sulfates de potasse et de soude des varechs, nous décrirons la préparation et les usages des produits bruts appelés improprement *soudes* de varechs.

3. Natron.

On appelle natron le carbonate de soude recueilli en divers lieux après l'évaporation spontanée de petits lacs d'eaux alcalines salées.

La plus grande partie du natron nous vient d'Égypte; les lacs qui le déposent en incrustations cristallines sont au nombre de neuf, situés dans le désert de Thaïat, disséminés sur une étendue de 15 kilomètres de longueur et 1 kilomètre de largeur; la formation du carbonate alcalin paraît due à la réaction du sel marin sur le carbonate calcaire, aidé par la force efflorescente du carbonate de soude qui amène ce sel à la superficie et par la force capillaire en raison de la facile infiltration, dans le sol, du chlorure de calcium déliquescent. Les petites sources naturelles qui dissolvent les efflorescences se réunissent dans les neuf lacs, s'y concentrent spontanément, affectent une coloration rouge provenant sans doute d'êtres organisés, animaux ou végétaux (crustacés branchiopodes ou Protococcus). Après les chaleurs on ramasse les incrustations cristallines formées de carbonate et de sesquicarbonate de soude ($2NaO,3CO^2+4HO$), de sel marin, de sulfate de soude et de quelques centièmes de matières insolubles.

Aux Indes, au Thibet, en Hongrie, en Russie, en Amérique, en Arabie, au Pérou, etc., on récolte de la même ma-

Digitized by Google

nière les cristaux de sesquicarbonate de soude, après l'évaporation de certains lacs, durant les chaleurs de l'été (*).

Plusieurs eaux minérales de Seltz, de Carlsbad, de Vichy, de Spa amènent en solution des quantités notables de bicarbonate de soude à la superficie du sol : les eaux de Vichy, par exemple, en renferment environ 5 pour 1000.

(*) On récolte sur les bords du grand désert africain, dans des lacs du Fezzou, un sel de soude appelé *trona*, composé de sesquicarbonate de soude, de sulfate de la même base et d'eau. M. Boussingault et Riveiro ont trouvé le même produit dans les terrains tertiaires de la Colombie.

Digitized by Google

SOUDE ARTIFICIELLE, SELS DE SOUDE, BICARBONATES.

1. ORIGINE ET IMPORTANCE DE CETTE INDUSTRIE. — 2. FABRICATION DE LA SOUDE BRUTE. — 3. RAFFINAGE DE LA SOUDE. — 4. FABRICATION ET PROPRIÉTÉS DU CARBONATE DE SOUDE CRISTALLISÉ, OU DES CRISTAUX DE SOUDE. — 5. FABRICATION DU BICARBONATE DE SOUDE. — 6. PRÉPARATION SIMULTANÉE DU BICARBONATE DE SOUDE ET DU SULFATE DE MAGNÉSIE. — 7. ACIDE CARBONIQUE DÉGAGÉ DU CARBONATE DE CHAUX. — 8. PRÉPARATION SIMULTANÉE DU BICARBONATE DE SOUDE ET DU CHLORURE DE CALCIUM. — 9. PROPRIÉTÉS, ESSAIS ET APPLICATIONS DU BICARBONATE DE SOUDE.

1. Origine et importance de cette industrie.

A peine les arts chimiques commençaient-ils à s'éclairer au flambeau de la science, que tout d'un coup les nombreuses matières premières tirées de l'étranger pour diverses industries cessèrent de pénétrer en France. En 1792, la France, mise au ban des nations, attaquée de toutes parts, manquait des agents matériels propres à sa défense; alors l'industrie fut privée elle-même de ses moyens habituels de travail et des matières premières qui eussent pu fournir les produits indispensables à la confection des armes et de la poudre de guerre, au blanchissage, à la teinture, etc.! Ce fut précisément dans cette nécessité suprême que les plus grandes opérations manufacturières prirent leur source.

Les arts chimiques, auxquels toutes les industries empruntent des secours, ne furent pas seulement perfectionnés, il fallut encore étendre leur domaine : car toutes leurs conditions d'existence étaient changées; bientôt la fièvre du travail s'emparant de nos ateliers, cette immense crise fit jaillir de notre territoire : le soufre extrait des pyrites, l'alun fabriqué à l'aide des schistes pyriteux, le salpêtre, dont l'élément azotique se trouvait accumulé dans les vieilles murailles et les terres des écuries, enfin la soude artificielle tirée du sel marin.

Les armées flottantes de nos puissants ennemis ne purent empêcher l'Océan et la Méditerranée, qui portaient leurs vaisseaux, de nous fournir en abondance l'élément minéral que la science apprenait à extraire, puis à engager dans des combinaisons nouvelles, à substituer à la base alcaline, la potasse, dont les fabri-

Digitized by Google

cations du salpêtre et de l'alun utilisaient aussitôt les quantités devenues disponibles.

Les nations qui avaient cru pouvoir anéantir notre industrie et notre commerce furent obligées, plus tard, d'emprunter à leur tour, pour soutenir leur propre industrie, les grands moyens d'action que la science française avait enfantés.

L'un des plus importants de ces moyens fut la fabrication de la soude, et, chose bien remarquable, entre les douze procédés proposés par seize manufacturiers habiles, un seul fut signalé, comme pouvant résoudre le problème, par la commission spéciale désignée pour leur examen (*)! Cette découverte s'est conservée intacte au milieu de la multitude des transformations des autres arts chimiques, et elle forme encore aujourd'hui, en France, comme dans toute l'Europe, la base des industries soudières que nous allons décrire, et qui livrent annuellement chez nous, au commerce ou à l'industrie, 90 millions de kilogr., en Angleterre 150 millions, et dans le monde entier plus de 300 millions de kilogr. de soude brute, ou leur équivalent en sels de soude.

2. Fabrication de la soude brute.

Nicolas Leblanc (**), l'auteur justement célèbre de ce procédé, préparait d'abord le sulfate de soude en décomposant le sel ma-

---

(*) Lelièvre, Pelletier, Girout et Darcet. La commission avait examiné les moyens suivants : décomposition du sel par la litharge (de Scheele) donnant du chlorure de plomb et de la soude; traitement du sulfate de soude par le charbon, puis du sulfure de sodium par le fer, procédé de Malherbe P. bénédictin et Athenas, repris par Alban à Javelle, produisant de la soude et du sulfure de fer; décomposition du sel marin par la chaux (Carny), qui donnait en faible quantité de la soude carbonatée en efflorescences; décomposition du sel par le sulfate de fer, à l'aide de l'eau, puis d'une haute température et de l'air (Malherbe et Athenas), produisant du sulfate de soude et du peroxyde de fer; décomposition du sulfate de soude par le charbon (Ribeaucourt). L'auteur croyait obtenir de la soude; le produit était du sulfure de sodium ayant quelque action utile dans le blanchissage du linge et plusieurs autres procédés.

(**) Ancien officier de santé, administrateur du département de la Seine, chimiste, membre de plusieurs sociétés savantes, il avait donné une méthode qui porte son nom, pour obtenir des cristaux isolés complets et augmenter à volonté leur volume. Il a constaté que plusieurs sulfates cristallisant de la même façon, peuvent se superposer dans des cristaux de formes semblables, mettant ainsi sur la voie de l'isomorphisme. Ses mémoires présentés à l'Académie des sciences en 1786, 1787 et 1788 ont mérité l'honneur de l'insertion au recueil des savants étrangers, sur les rapports de Berthollet, Haüy et Darcet. Le 25 juillet 1792, un rapport présenté par Daubenton, Sage, Berthollet et Haüy émettait le vœu que N. Leblanc fût mis en mesure de former une collection

Digitized by Google

rin par l'acide sulfurique dans un four à réverbère chauffant en dessus une chaudière en plomb de 25 centimètres de profondeur, 2 mètres 33 de longueur et 1 mètre 60 de large, encastrée dans la maçonnerie.

L'acide chlorhydrique résultant de la réaction était entraîné avec les gaz de la combustion soit dans une cheminée haute qui les disséminait dans l'atmosphère, soit dans une grande chambre en plomb où des vapeurs ammoniacales provenant de la calcination des matières animales dans des cylindres en fonte donnaient lieu à la formation du sel ammoniac brut (chlorhydrate d'ammoniaque). On ne pouvait achever la décomposition du sel par l'acide sulfurique dans la chaudière en plomb : lorsque le mélange était devenu pâteux, on le retirait au dehors sur des dalles en pierre siliceuse; il se dégageait dans cette manipulation des torrents de gaz et vapeurs acides très-incommodes et insalubres pour les ouvriers. Par le refroidissement, la matière se prenait en masse, on la concassait au merlin pour introduire les fragments dans un deuxième four à réverbère tout en briques, où la décomposition s'achevait à une plus haute température et donnait le sulfate de soude calciné, plus ou moins riche, suivant la qualité du sel marin et la proportion d'acide sulfurique employés.

Pour transformer ensuite le sulfate en carbonate, qui devait remplacer la plus grande partie des soudes et potasses étrangères, Leblanc imagina d'ajouter de la *craie* (carbonate de chaux) au mélange de sulfate et de charbon qu'on avait essayé dans le même but.

Ce dernier mélange, soumis à une calcination, n'avait pu produire en effet qu'un monosulfure de sodium peu propre aux usages précités.

L'addition du carbonate de chaux devait résoudre le problème;

---

complète des sels cristallisés. Le 27 prairial an II, le comité d'instruction publique de la Convention nationale chargeait le citoyen N. Leblanc de rédiger un ouvrage sur la cristallotechnie. Enfin, le 30 thermidor an X, un rapport de Vauquelin et Haüy proposait à l'Académie des sciences d'inviter le ministre de l'intérieur à fournir au citoyen Leblanc les moyens de continuer ses recherches et d'imprimer son ouvrage.

Les derniers mots de ce rapport montrent que N. Leblanc n'avait pu échapper au sort ordinaire des inventeurs. Le séquestre mis sur les biens du duc d'Orléans, l'un des membres de la société, amena la ruine de l'entreprise (fondée en 1791 sur les données du brevet Leblanc, pris le 27 janvier de cette année), qui, dans des conditions plus favorables, devait doter les nations de la base fondamentale sur laquelle reposent les industries chimiques au dix-neuvième siècle.

Digitized by Google

il fallut alors déterminer non-seulement les doses convenables pour la décomposition, mais encore l'excès utile à la plus facile et plus complète réaction. C'est encore aujourd'hui un sujet d'étonnement et d'admiration que la précision avec laquelle Leblanc établit, par la voie expérimentale, les doses, que la théorie n'a pu justifier depuis qu'après d'ingénieuses hypothèses, puis de consciencieux travaux à peine terminés aujourd'hui, et non sans laisser encore quelques questions scientifiques à résoudre.

Voici les proportions indiquées par Leblanc, ainsi que celles qu'on observe aujourd'hui, enfin les relations que la théorie imaginée par Thénard et développée par M. Dumas indiquait entre les matières premières supposées pures et les produits ou résidus de l'opération :

MATIÈRES PREMIÈRES.	DOSAGE DE LEBLANC.	DOSAGE ACTUEL	
		pour soude riche.	pour soude des blanchisseurs.
Sulfate de soude.....	1,000	2,000	2,400 (*)
Carbonate de chaux...	1,000	2,000	2,000
Charbon.....	550	1,060	1,050 (**)

(*) Ce sulfate contient 15 à 20 centièmes de sel et matières étrangères.
(**) 50 à 60 kilogr. de charbon de bois employés en morceaux restent interposés dans la soude.

RELATIONS THÉORIQUES ENTRE LES MATIÈRES PREMIÈRES ET LES PRODUITS.

MATIÈRES PREMIÈRES.	PRODUITS.
Sulfate de soude, 2 équivalents ou..... $2(NaO,SO^3) = 1775$	Carbonate de soude. $2(NaO,CO^2) = 1325$
Carbonate de chaux, 3 équivalents ou..... $3(CaO,CO^2) = 1875$	Oxysulfure de calcium..... $\left\{ \begin{array}{l} CaO\ 350 \\ 2CaS\ 900 \end{array} \right\} = 1250$
Charbon, 9 équivalents..... $= 675$	Oxyde de carbone..... $10\,CO = 1750$
4325	4325

Ces relations théoriques supposaient que le sulfate de soude, réduit en sulfure de sodium par le charbon, était décomposé par le carbonate de chaux, en carbonate de soude et sulfure de calcium, et que celui-ci était rendu insoluble en formant avec le troisième équivalent de chaux (du carbonate réduit par le charbon) un oxysulfure insoluble.

Digitized by Google

Mais les expériences nombreuses instituées successivement par MM. Dubrunfaut, Scheurer-Kestner, Pelouze et Kolb ont démontré :

1° Que le composé hypothétique dit oxysulfure de calcium ne se forme pas dans les conditions et aux températures de la calcination au four à soude;

2° Que le sulfure simple ou monosulfure de calcium n'est pas sensiblement soluble;

3° Que l'on peut fabriquer de la soude brute sans employer le troisième équivalent de carbonate calcaire;

4° Enfin que l'on peut substituer au carbonate la chaux caustique dans le mélange, le gaz acide carbonique produit dans le foyer et dans le four suffisant pour carbonater la soude. Voici en définitive, d'après les auteurs précités et les recherches expérimentales de M. Kolb, comment s'expliquent les principaux phénomènes qui ont lieu dans les fours à réverbère (*voy.* le dernier mémoire publié, *Annales de chimie*, 1865).

Le mélange d'un équivalent de sulfate de soude avec 1 équivalent de carbonate de chaux, plus 3 équivalents de carbone (*) à la température de 960 à 1000° en présence d'un courant de gaz acide carbonique, donne les produits et les réactions suivants :

1 équivalent de sulfure de sodium, plus 2 d'acide carbonique, puis 1 équivalent de chaux, plus 2 équivalents d'oxyde de carbone (transformés en acide carbonique par la combustion); enfin 1 équivalent de sulfure de sodium réagissant sur la chaux en présence de l'acide carbonique en excès, produit 1 équivalent de sulfure de calcium insoluble, plus 1 équivalent de carbonate de soude soluble, facile à extraire par le lessivage.

Réactions que l'on exprime à l'aide des formules et équations suivantes :

Mélange : $NaO, SO^3 + CaO, CO^2 + 3C$ (température 960 à 1000°).

Réactions : $\left\{ \begin{array}{l} NaO, SO^3 + 2C = NaS + 2CO^2. \\ CaO, CO^2 + C = CaO + 2CO \text{ (brûlés)}. \end{array} \right\} \begin{array}{l} NaS + CaO + (CO^2 \text{ excès}) \\ = CaS + NaO, CO^2. \end{array}$

Ce qui donnerait pour le dosage théorique :

Sulfate de soude 100, carbonate de chaux 70,4, charbon 25,5; correspondant à 74,6 de carbonate de soude, mais dont

(*) L'auteur a reconnu que le carbone pouvait être fourni dans cette réaction indistinctement par l'emploi du charbon de bois, de la houille ou même de la sciure de bois.

Digitized by Google

on n'a pu en réalité obtenir au delà de 61. L'auteur s'est rapproché expérimentalement du rendement maximum en employant : sulfate de soude 100, carbonate de chaux 94, charbon 44. Ce mélange a donné en carbonate de soude 64,20, plus en soude caustique l'équivalent de 4,72, ou en somme l'équivalent de 72,20 de carbonate de soude.

On voit que le dosage du laboratoire ne s'éloigne guère du dosage indiqué par Leblanc; et si l'on considère d'une part que dans le four à réverbère une partie du charbon se brûle en pure perte, qu'une autre partie reste interposée dans la soude brute dont il facilite la perméabilité, l'hydratation et le lessivage; que, d'un autre côté, le carbonate de chaux ne peut jamais être réparti d'une façon parfaitement régulière : on comprendra que tous les manufacturiers aient adopté des dosages plus rapprochés encore de ceux de Leblanc, les variant un peu, suivant les exigences locales; augmentant parfois les doses de charbon pour obtenir des soudes plus caustiques, ou pour introduire dans la masse soit des menus fragments qui résistent, soit des petits morceaux de coke que forment les menus fragments de houille grasse; de là l'explication des dosages adoptés dans les trois localités différentes ci-dessous :

Composition de mélange.	Chauny.	Thann.	Angleterre.
Sulfate de soude.....	1000	1000	1000
Carbonate de chaux.....	1050	900	1000
Charbon (houille).....	550	500	750

Les proportions varient d'ailleurs en raison de l'impureté des matières premières, notamment pour le sulfate de soude, dans la préparation duquel, ménageant l'acide sulfurique, on laisse quelquefois à dessein de 15 à 40 centièmes de sel non décomposé. On comprend qu'il suffise alors d'employer des doses de charbon (*) et de craie proportionnées aux quantités de sulfate pur; la soude brute, ainsi préparée, retient beaucoup de sel marin, et peut servir à donner des soudes *salées* utiles aux savonniers pour contracter la pâte de savon. Il vaudrait mieux toutefois employer séparément la soude plus pure et le sel marin, ce qu'on commence à faire depuis que les droits sur le sel ne s'y opposent plus.

Le sulfate de soude étant seul fusible dans le mélange, on se

(*) En tout cas, on cherche à se procurer le charbon commercial le plus pur, par exemple de la houille contenant au plus 4 centièmes de matière terreuse (cendres).

Digitized by Google

contente de le broyer grossièrement, tandis que le carbonate de chaux doit être préalablement desséché, mis en poudre et même tamisé; le charbon (houille ou charbon de bois) est également broyé fin, sauf une quantité, variable du quart au dixième, que l'on ajoute quelquefois à l'état de menus fragments (houille à à coke boursouflé ou *poussier* contenant des morceaux de charbon *de bois*), afin qu'une portion restant interposée dans la soude brute favorise la pénétration de l'air humide et de l'eau dans la masse, rendant ainsi plus prompts le délitage et la lixiviation. C'est surtout pour préparer la soude brute destinée aux blanchisseurs de linge que l'on observe ces précautions qui rendent, en effet, le lessivage plus facile.

Les réactions entre les matières premières ont lieu à une température rouge, suffisante pour donner au mélange la fluidité pâteuse qui établit de nombreux points de contact. Leblanc et Dizé employaient, dans ce but, un four à réverbère de *petite dimension* et *rectangulaire*, chauffé par un grand foyer (de 2 mètres de longueur et 60 centimètres de largeur); ces trois conditions, défavorables à la régularité de la température et à l'économie du combustible, ont été modifiées d'abord par Payen, qui construisit en 1796 (*) ses fours à sole elliptique chauffée par un foyer moins grand (1 mètre 60 de long, 60 centimètres de large), puis par Darcet et les fabricants de Marseille, enfin par Clément-Désormes, qui augmenta considérablement toutes les dimensions, réduisant ainsi les frais de main-d'œuvre et de combustible. Le tableau

(*) J. B. P. Payen, qui en 1793 avait établi une fabrique de sel ammoniac et de sulfate de soude dans la plaine de Grenelle, près Paris (comprise aujourd'hui dans l'enceinte fortifiée de la capitale agrandie), fut le premier à réaliser en grand l'application du procédé Leblanc. Ce procédé fut ensuite exploité avec succès, en 1807, par Gautier Barrera, Anfric et Darcet (*voy.* les réclamations au jury pour les prix décennaux publiées par J. J. Dizé le 24 juillet 1810); enfin dans les soudières établies à Marseille, Chauny, Rouen, Lille, Amiens, etc. Dès l'année 1810 la fabrication de la soude artificielle suffisait à tous les besoins de l'industrie française : un décret du 11 juillet 1810 inséré au *Journal de l'Empire* (antérieurement et plus tard le *Journal des Débats*), le 20 du même mois, prohibait l'entrée des soudes étrangères par toutes les frontières de terre et de mer de la France. L'Angleterre, qui devait donner plus tard une si grande extension à cette industrie, entravée longtemps chez elle par l'impôt énorme mis sur le sel marin (30 fois sa valeur), pour subvenir aux frais de la guerre, ne put mettre en activité la fabrication de la soude artificielle par le procédé Leblanc qu'en 1823, époque de la suppression de l'impôt du sel.

Ce fut alors que James Muspratt fonda la grande fabrique de soude et d'autres produits chimiques à Liverpool.

Digitized by Google

suivant indique les principales dimensions, les quantités de matières employées et de soude brute produite suivant ces trois systèmes :

DIMENSIONS ET PRODUITS DES FOURS A SOUDE.

	Longueur de la sole.	Largeur de la sole.	Surface de la sole.	CHARGE pour 1m.	CHARGE totale.	Nombre d'opérations en 24 heures.	Produit en 1 jour.	Titre alcalimétrique.
	m.	m.	m.	kil.	kil.			
Four rectangulaire de Leblanc et Dizé.....	2,00	1,40	2,80	40	112	6	672	26 à 30
Four elliptique de Payen..	3,00	2,00	5,00	125	725	6	4340	32 à 35
Id. de Darcet..	3,25	2,66	7,00	65	455	12	5244	33 à 36
Id. de Clément.	6,00	2,00	11,0	136	1496	6	8976	35 à 40
	9,00	3,00	24,0	136	3264	6	19584	

Le dernier four construit par Clément représentait quatre fours de Payen, sa largeur étant égale à la longueur du premier four elliptique et sa longueur offrant quatre fois la largeur du même four; le travail à chacune des quatre portes latérales de ce grand four était égal au service intégral de l'un des fours précités.

Sauf les dimensions et le nombre des portes, le four de Clément (pl. X, fig. 3 et 4) est semblable aux fours à soude généralement en usage; il se compose des parties suivantes : un cendrier *a*, un foyer *b*, dont la grille est disposée pour la combustion de la houille : un autel *c* (petit mur en briques très-réfractaires, maçonnées à joints minces d'argile également réfractaire, deux tiers cuite et un tiers crue) sépare le foyer de la sole *dd* du four; celle-ci se termine en ellipse circonscrite par les pieds droits latéraux de la voûte générale. On remarque, vers l'extrémité du four opposée au foyer, deux carneaux *e*, *e*, aboutissant à une cheminée commune *f* élevée dans l'axe du four. (Les deux carneaux, au lieu de s'élever vers une cheminée au-dessus du four, sont actuellement dirigés au-dessous du sol vers une cheminée horizontale qui conduit la fumée sous des chaudières évaporatoires utilisant la chaleur perdue avant de se rendre à la grande cheminée verticale commune à tous les foyers de l'usine.) Les quatre portes latérales *g*, *g*, *g*, *g* et la porte de l'extrémité *h* sont munies extérieurement de rouleaux en fer *ii*, montés sur des bâtis solides et destinés à faciliter le mouvement des râbles en fer. La tige de ceux-ci, longue de 5 mètres, s'appuie sur les rouleaux,

Digitized by Google

et on la pousse ainsi jusqu'à ce que la lame atteigne le point de la sole où l'on veut agir, soit pour mélanger, soit pour attirer la matière ou plutôt la soude produite. Quatre ouvertures circulaires *j*, *j*, *j*, *j* sont pratiquées dans la voûte et garnies, à la partie supérieure, de manchons en fonte recevant des obturateurs au moyen desquels on les ferme à volonté. On préfère souvent éviter ces ouvertures qui compromettent la solidité de la voûte : dans ce cas la charge se fait à la pelle par les portes latérales.

Voici une des dispositions adoptées dans plusieurs usines et qui offre l'avantage de faciliter la manœuvre toujours pénible ci-après indiquée.

Les trois coupes faites à l'échelle de 1 centimètre pour mètre représentent par les mêmes lettres les mêmes objets : fig. 100,

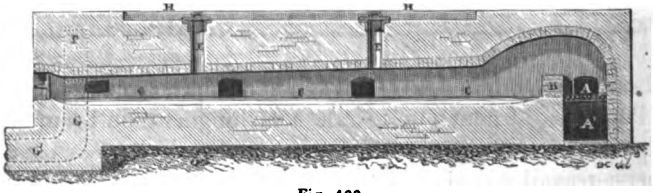


Fig. 100.

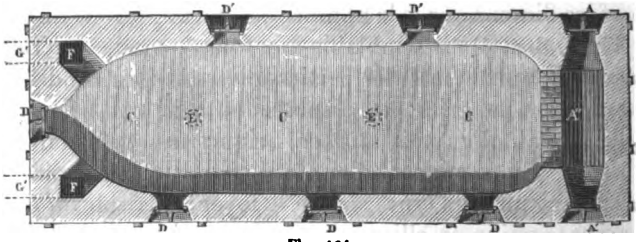


Fig. 101.

coupe verticale suivant la longueur; fig. 101, coupe horizontale dans le même sens; fig. 102, coupe verticale suivant la largeur.

A (fig. 100), porte du foyer; A', cendrier; A'', grille du foyer, B, autel; C, intérieur du four dont la sole est creuse d'environ 12 centimètres; D (fig. 101), trois portes latérales pour le service du four; D', deux portes semblables opposées, correspondantes aux parties que les râbles et racloirs ne pourraient atteindre par les autres portes latérales opposées; E (fig. 100), ouvertures dans la voûte garnies de manchons en fonte, par lesquelles se fait le chargement; FG, carneaux conduisant la fumée dans les che-

Digitized by Google

minées traînantes G′ : disposition qui permet d'utiliser la chaleur perdue pour chauffer les chaudières à évaporer les lessives et les plaques sur lesquelles le sel marin est desséché jusqu'à décrépitation; H, sole supérieure du four, sur laquelle les matières premières (mélange de sulfate de soude, craie et charbon) sont étendues, commencent à s'échauffer pendant 3 heures et sont prêtes à jeter par les ouvertures E lorsqu'il s'agit de charger le four.

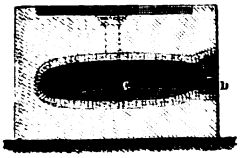


Fig. 102.

La charge se compose en moyenne de 935 kilogr. de sulfate de soude, 986 de carbonate de chaux, 480 de houille pulvérisée et 145 des dernières eaux mères, résidu du raffinage. On brûle pour le chauffage en 24 heures 2800 kilogr. de houille. Le service est fait par 6 chauffeurs et 6 servants qui forment trois brigades se relayant de 8 en 8 heures. On compte 30′ pour introduction et étalage du mélange, 30′, 35 et 20′ pour 1er, 2e et 3e brassages, 20′ pour le dernier brassage et pour retirer la soude du four; le travail est donc de 135 minutes; le repos dans les intervalles est de 105′, la durée totale d'une *cuite* étant de 240′, c'est-à-dire 4 heures.

On fait en 24 heures 6 opérations qui donnent chacune 1525 kilogr. de soude brute et en somme 9050 kilogr., à 38° de l'alcalimètre.

Cuite de la soude. — Voici comment on dirige l'opération. D'abord on chauffe graduellement le four jusqu'à ce que la température de ses parois atteigne le rouge clair, 1000° environ, dans toute leur étendue; alors, le mélange de sulfate, charbon et craie, placé d'avance sur le dessus du four, est jeté sur la sole par les quatre ouvertures *j*, *j*, *j*, *j* (pl. X, fig. 3, ou par les deux ouvertures EF, figure ci-dessus). Un ouvrier, par chacune des portes latérales, étend en couche aussi régulière que possible le mélange (*) qui se trouve dans les rapports indiqués relativement à la surface de la sole, puis on ferme les portes et l'on attend que les parties superficielles du mélange soient fondues. Quand il en est ainsi on ouvre les portes, et l'on sillonne la matière

(*) Pendant qu'on verse le mélange et qu'on l'étend, il faut ralentir le tirage en fermant en partie le registre de la cheminée, afin d'empêcher que les matières pulvérulentes ne soient entraînées par le courant de la flamme et d'*air brûlé*.

Digitized by Google

à l'aide de râbles, sorte de râteau tout en fer, à deux larges dents écartées de 20 centimètres (A, pl. X, fig. 3). Cette opération a pour but de mélanger les parties liquéfiées avec celles qui sont encore pulvérulentes et qui, dans ce dernier état, pourraient être entraînées par le courant de flamme vers la cheminée, si l'on agitait trop vivement.

On laisse une deuxième fois la fusion s'établir ou se propager, puis on sillonne encore, après quoi on active le tirage en ouvrant le registre.

Une troisième reprise semblable amène le mélange à un état pâteux; dès lors on doit favoriser la liquéfaction en remuant d'une manière presque continue. On facilite ainsi les réactions, et bientôt elles se manifestent par le dégagement des gaz et les longs jets de flamme rouge ou bleuâtre que produit l'oxyde de carbone en brûlant, mêlé de particules charbonneuses, au sortir de la pâte. Dès ce moment, il convient de brasser le plus possible, afin de multiplier les points de contact et de hâter le terme de l'opération.

Le terme est arrivé lorsque la matière étant assez fluide, le nombre et l'étendue des jets de flamme ont un peu diminué. Si l'on attendait davantage, on perdrait trop de soude par la volatilisation; la température plus élevée opérerait d'ailleurs une action trop énergique sur les parois du four et les substances siliceuses interposées dans le mélange; tous les gaz pouvant se dégager, la soude ne resterait plus poreuse, elle deviendrait très-compacte et résisterait trop au broyage, à l'hydratation et à la lixiviation, une partie de la soude serait volatilisée directement ou même à l'état de sodium, enfin la flamme devenant par degrés plus oxydante, il se produirait une sorte de grillage, transformant, d'après M. Pelouse, le sulfure de calcium en sulfate de chaux, qui au moment du lessivage réagirait sur le carbonate de soude et produirait, par double décomposition, du sulfate de soude et du carbonate de chaux, tous deux inertes pour le blanchiment.

Afin d'éviter ces inconvénients, on doit se hâter de tirer du four toute la soude au moment indiqué. Des racloirs larges de 33 centimètres, fixés à l'extrémité de fortes tringles de fer B (pl. X, fig. 3), sont à cet effet poussés vivement au fond et dans toutes les parties de la sole, et ramenés vers la porte où la matière coule sur une bavette en fonte, puis tombe dans un cadre en tôle posé sur une plaque de fonte plus large ou dans une capsule plate en tôle portée par un wagon qui roule sur un petit *chemin de fer* conduisant au magasin la soude brute.

Digitized by Google

Il importe que la masse se refroidisse et se fige promptement dans ces sortes de moules, car sa fluidité en se prolongeant produirait une partie des inconvénients précités.

On a réuni les conditions convenables en diminuant la hauteur du cadre, par conséquent l'épaisseur du pain de soude : de 66 à 70 centimètres qu'on lui donnait autrefois, on l'a réduit à 12 ou même à 10 centimètres; il en résulte encore qu'on casse plus aisément le pain de soude en fragments, soit pour embariller ce produit, soit pour le préparer au lessivage (*).

Dans la plupart des usines en France et en Angleterre on emploie des fours de dimension moyenne, 4 ½ à 5 mètres de longueur sur 2 mètres de largeur, à sole elliptique, représentant une section horizontale de 8 à 9 mètres carrés; la sole est divisée en deux, soit par une simple ligne transversale de démarcation, soit et mieux encore par une différence de niveau de 4 à 6 centimètres. C'est sur la partie surélevée, plus distante du foyer, que l'on étend par la porte latérale et la porte à l'extrémité le mélange (400 ou 450 kilogr.) représentant la moitié de la charge totale; lorsqu'au bout d'une heure ce mélange est parvenu à la température où les réactions commencent, on le pousse sur la partie de la sole plus rapprochée du foyer, puis on la remplace par une seconde charge de mélange semblable.

C'est alors sur la sole plus basse et plus près du foyer, ou aboutissant à l'*autel*, que la masse devenue pâteuse doit être presque constamment remuée avec le râble; on comprend que ce travail s'exerçant sur la moitié de la charge, est moins pénible et mieux exécuté; c'est, comme on le voit, une cuite méthodique, plus rapide, car à surface égale la charge est moindre. Si la sole a 9 mètres carrés, la charge sur chaque moitié représentera 253 kilogr. de soude brute que l'on tirera d'heure en heure, représentant en 24 heures 6072 kilogr., et quatre fours adossés en

(*) Dans une vaste fabrique de produits chimiques établie à Glascow par Tennant, huit fours à soude fonctionnent dans les conditions ci-dessus indiquées ; mais on a simplifié encore l'extraction du produit en laissant toujours une partie de la soude brute des opérations précédentes en talus devant les fours : au moment où on extrait la soude en fusion pâteuse, elle est mélangée rapidement avec la matière grumeleuse; on parvient facilement ainsi à la diviser et à la faire rapidement solidifier; la main-d'œuvre et la force mécanique se trouvent diminuées des frais de cassage et de pulvérisation en même temps que l'on évite les chances de l'altération qu'occasionnerait une température rouge trop prolongée. Cette soude granulée, poreuse peut être portée directement dans les bassins ou filtres de lessivage décrits plus loin.

Digitized by Google

un seul massif de maçonnerie produiront par jour 24 288 kilogr. de soude brute. Dans ce système la déperdition de chaleur par les parois est bien moindre que relativement aux fours isolés. La durée de l'ouverture des portes étant diminuée, les courants d'air emportent moins de chaleur.

Dès que le four est vide, on le recharge comme la première fois : toutes les opérations se succèdent de la même manière, jour et nuit, tant que le four n'exige pas de réparations intérieures.

Dans quelques localités où, comme cela avait généralement lieu autrefois à Marseille, on ne peut employer ou vendre qu'une partie de l'acide chlorhydrique fourni par la décomposition du sel, on rend cette décomposition plus économique à l'aide des fours doubles (fig. 103 et 104) (*).

Le premier four à réverbère AB représente un four à soude

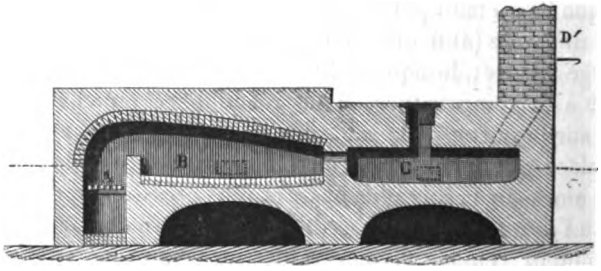


Fig. 103.

semblable à celui que nous venons de décrire; le deuxième C est un four à sole de grès dur creusé en cuvette. Le sel marin est mis dans cette cuvette; on y verse ensuite l'acide sulfurique à 52°. La chaleur utile pour activer la décomposition et calciner le produit est fournie par le courant de flamme échappé du premier four à réverbère et traversant le deuxième pour se rendre par les carneaux D (fig. 104) dans la cheminée D' (fig. 103).

Le sulfate obtenu et calciné dans cette deuxième partie du four en est retiré pour être aussitôt mélangé avec les doses con-

(*) Ce sont ces fours doubles dont les vapeurs acides occasionnaient de si grands dommages à la végétation des alentours, lorsque la presque totalité de l'acide chlorhydrique était sans application, et avant l'emploi du moyen d'assainissement dû à M. Rougier, de Septèmes (*voy.* plus haut, p. 351).

Digitized by Google

venables de craie et de charbon; le tout est introduit dans le four à soude B.

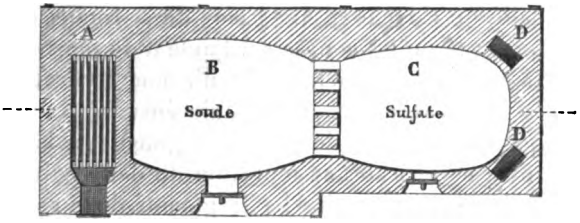


Fig. 104.

Dans ces fours doubles, la sole ayant pour le premier B, $3^m,25$ de long, $2^m,66$ de large, et pour le deuxième C, $2^m,90$ sur $2^m,60$, on charge en 24 heures pour 3 opérations dans cette dernière partie 1600 kilogr. de sel et 2000 kilogr. d'acide à 53° qui produisent 1900 kilogr. de sulfate. On décompose ce dernier sur la sole B par 2000 kilogr. de craie et 1100 kilogr. de charbon en 12 opérations de chacune 416,66. Ce mélange total pesant 5000 kilogr. produit 2800 kilogr. de soude à 38 ou 40°.

Quelquefois une troisième case (troisième four à réverbère) est interposée entre le four à soude AB et la deuxième partie C; c'est alors un four triple. La dernière capacité reçoit le sel et l'acide; la deuxième calcine le sulfate obtenu, et la première utilise ce sulfate dans les mélanges à soude brute.

Applications de la soude brute. — La soude brute est pour la plus grande partie destinée 1° à la *préparation du sel de soude* ou *carbonate de soude épuré par le raffinage de la soude brute;* 2° à la *fabrication des cristaux de soude* (carbonate de soude cristallisé contenant 10 équivalents d'eau), à la *préparation du bicarbonate de soude, de la soude caustique et d'autres produits du raffinage de la soude brute;* 3° à la *confection des savons;* 4° au *blanchissage du linge;* 5° à la *fabrication des bouteilles en verre brun verdâtre.*

3. Raffinage de la soude.

Cette opération a pour but d'éliminer principalement les substances étrangères insolubles (sulfure de calcium, carbonate de chaux, charbon, matières argileuses et sableuses, etc.), et quelquefois une partie des sels neutres solubles, tels que le sel marin ou le sulfate de soude, de manière à obtenir, aussi pure

Digitized by Google

que possible, la soude, caustique ou carbonatée, sous ses différentes formes commerciales.

Broyage de la soude brute. — On porte les pains de soude dans un atelier dallé ou carrelé en matériaux durs (roches siliceuses, grès ou briques); là on les concasse à l'aide d'un merlin, puis on arrose les fragments de manière à obtenir une hydratation qui commence à les désagréger. On réduit ensuite les morceaux en poudre grossière mêlée de menus fragments, à l'aide d'un moulin à meules verticales en fonte, ou de deux paires de cylindres cannelés entre lesquelles les fragments de la soude brute passent successivement.

On parvient à éviter ce broyage dispendieux, en laissant la soude mouillée pendant deux ou trois jours étendue dans un magasin construit en briques, dallé, clos, où l'air puisse se maintenir assez humide; et, mieux encore, à l'aide d'une injection de vapeur qui sursature l'espace, produisant un brouillard humide, sorte de *poussière* d'eau dite *vapeur globulaire.* La soude alors est délitée ordinairement en morceaux assez menus pour être lessivée; on peut d'ailleurs séparer les plus gros fragments à l'aide d'un crible et les soumettre au broyage.

Enfin on peut, comme nous l'avons dit plus haut, granuler la soude brute en la tirant du four et la faisant tomber sur de la soude refroidie et granulée d'une précédente opération : on divise avec une sorte de fort râteau en fer ce mélange que l'on peut porter directement aux caisses à lessiver.

Lessivage. — Plusieurs dispositions sont employées pour extraire par l'eau les parties solubles. Afin d'avoir moins d'eau à évaporer tout en opérant un épuisement le plus complet possible, l'eau et les solutions qui se forment doivent passer sur plusieurs vases contenant de la soude, et celle-ci pour être épuisée doit recevoir des solutions de plus en plus affaiblies, et enfin de l'eau pure. L'appareil ci-après décrit permet d'obtenir facilement ce double résultat.

Il se compose de bassins rectangulaires en tôle établis en gradins; la figure 5, planche X, montre cinq de ces bassins ou caisses A, B, C, D, E (l'appareil en comporte ordinairement 12 à 15). Le dernier bassin A est une bâche en fonte d'une largeur double; au niveau des bords de celle-ci est une plaque en fonte *k* ayant une pente dirigée vers ladite bâche.

La bâche communique avec la caisse B, comme chacune des caisses communique à la caisse suivante par un tube adapté à

Digitized by Google

15 centimètres au-dessus du fond, et versant le liquide près du niveau des bords supérieurs du vase qui suit immédiatement.

On peut remplacer chacun des tubes en S par un caniveau vertical ouvert des deux bouts, appliqué ou cloué contre la paroi intérieure du bassin et descendant jusqu'à 20 centimètres au-dessus du fond. Une échancrure à la partie supérieure du même bassin permet d'y adapter un déversoir qui laisse écouler dans le bassin immédiatement au-dessous, le liquide remontant par le caniveau vertical. Cette disposition, que les figures ci-dessous indiquent, est plus économique et permet un facile nettoyage de tous les caniveaux.

A, figure 105, caisse remplie de liquide : on voit deux caisses semblables montrant la soude brute qu'elle renferme dans deux paniers de tôle, l'un en coupe, l'autre en élévation, montrant les trous pratiqués dans ses parois; le caniveau A'A" déverse dans la caisse B, qui, à son tour, déverse par le caniveau B'B" dans une caisse semblable au-dessous (fig. 105 et 106).

Fig. 105.

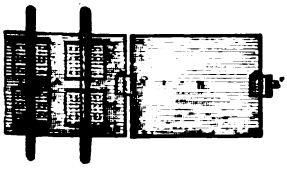


Fig. 106.

La communication du premier bassin inférieur E (pl. X, fig. 5) est établie de même avec six bassins en tôle (quoique la figure n'en montre que deux) disposés sur un même plan horizontal. Les derniers bassins de repos communiquent entre eux par un déversoir établi à 10 centimètres au-dessous de leurs bords; on peut d'ailleurs décanter et faire passer le liquide de l'un dans l'autre au moyen d'un siphon lorsqu'on veut vider tous les vases.

Voici comment on fait fonctionner cet appareil :

La soude brute est mise dans des *paniers* en tôle percée comme une écumoire (*) (tous les bassins A, B, C, D, E étant remplis d'eau); deux paniers sont plongés successivement dans le premier bassin E par deux hommes à l'aide d'une tige en bois ou

(*) Les paniers peuvent être cylindriques ou rectangulaires, à angles arrondis, au nombre de deux ou de quatre dans chaque vase. On les fait transporter d'un vase à l'autre, soit à bras, par deux hommes montant sur les plans inclinés entre les bassins, soit à l'aide de cordes et de moufles adaptées à un chariot roulant sur un chemin de fer au-dessus de chaque appareil en gradins.

Digitized by Google

en fer creux passant dans deux anses, et reposant sur les bords de la caisse. Lorsque les deux paniers ont séjourné 25 ou 30 minutes, on les porte dans la caisse D, puis on les remplace dans la caisse E par deux autres également remplis de soude. La même manœuvre se répétant à des intervalles de temps égaux, au bout de 8 heures, les quinze vases de E en B et à la bâche A contiennent quinze paires de paniers, dont une, la plus éloignée du point de départ, a subi tous les déplacements. Cette dernière paire est enlevée, posée sur la plaque inclinée *k*, d'où elle s'égoutte dans la bâche; elle est aussitôt remplacée par les deux paniers précédents, ceux-ci par deux paniers du vase B, et ainsi de suite le déplacement se propage jusqu'à la caisse E, qui se trouvant ainsi libre, reçoit deux paniers pleins de soude neuve. Au bout d'une demi-heure, le même déplacement se renouvelle en commençant par les deux paniers égouttés sur la plaque *k* que l'on vide sur un plan incliné rejetant la soude épuisée dans un tombereau qui doit porter ce résidu (appelé marc de soude) hors de l'usine.

L'opération étant en train, chaque fois que l'on ajoute une paire de paniers pleins de soude brute dans la caisse E, on fait écouler dans la bâche A un volume d'eau à peu près double; le liquide déborde successivement dans toute la série des vases en cascades et arrive dans les grands bassins de repos F, F',... les remplit successivement et dépose la plus grande partie des substances insolubles en suspension. Le liquide le plus clair arrivé dans le sixième bassin en est soutiré pour être soumis à l'évaporation dans une série de chaudières G, H, I, J (fig. 6 et 6 *bis*).

On appelle lavage ou *lessivage méthodique* le procédé d'épuisement des soudes que nous venons de décrire. C'est, en effet, une méthode simple et régulière que celle d'épuiser la soude, en la plongeant successivement dans des eaux de plus en plus faibles, puis finalement dans de l'eau pure; tandis que celle-ci, suivant une direction inverse, se charge de plus en plus, avant d'arriver aux chaudières évaporatoires. Dans une usine où l'on a disposé 15 gradins assez larges pour que l'on y place 8 rangées parallèles de bassins étagés ainsi, laissant entre elles un espace de 1 mètre pour le service des paniers; les 8 rangées étant simultanément en fonction et chacun des paniers contenant 50 kilogr. de soude brute (dont 2 qui contiennent ensemble 100 kilogr. se renouvellent en une demi-heure ou 200 kilogr. par heure) donnent 4800 kilo r. en 24 heures; les 8 rangées permettent donc

Digitized by Google

de traiter 38 400 kilogr. de soude brute par jour. On comprend que le système ne serait pas changé si, toutes les caisses étant au même niveau, on faisait passer les liquides de l'une à l'autre à l'aide d'un réservoir commun, d'une pompe et de tubes de distribution; ou encore à l'aide de seaux ou vases puisoirs et de caniveaux mobiles, et sans déplacer la substance solide à épuiser. Nous verrons que le même système s'applique à diverses industries manufacturières toutes les fois qu'il s'agit d'extraire économiquement, par dissolution et concentration, une substance soluble interposée dans des matières insolubles (*).

Dans l'application qui nous occupe, on favorise l'action de l'eau et on prévient la cristallisation du carbonate alcalin dans les bassins de repos en injectant une petite quantité de vapeur d'eau dans tous les vases de l'appareil : les caisses reçoivent cette injection par un tube troué, et qui est disposé horizontalement à moitié de leur hauteur; un tube semblable est fixé au tiers de la hauteur de chaque bassin, et l'on introduit, par des robinets communiquant avec un générateur, la quantité de vapeur (variable suivant la saison) suffisante pour entretenir les dissolutions à la température de 36 à 38°, correspondante au maximum de solubilité du carbonate de soude, afin d'éviter que ce carbonate cristallise dans les bassins (**).

(*) Dans cette disposition que l'on préfère aujourd'hui, comme plus économique, de premier établissement, de force mécanique et de main-d'œuvre, chacune des caisses est munie d'un double fond criblé de trous, posé à 20c du fond; c'est sur ce faux fond que l'on charge la soude brute concassée. Elle reçoit à sa partie supérieure la solution qui s'est graduellement enrichie en traversant de haut en bas toutes les caisses précédentes au nombre de 12 à 15, la première recevant de l'eau pure tiède et la dernière la lessive de plus en plus chargée : c'est de celle-ci que la solution dirigée dans les bassins de repos s'y éclaircit avant d'être soumise à l'évaporation.

On comprend que toutes les caisses placées au même niveau contiennent cependant des liquides à des niveaux graduellement plus bas, car la densité du liquide augmentant de 0° à 27 ou 28°, les hauteurs de ces solutions qui se font équilibre diminuent par degrés. Ces appareils de déplacement ont été mis en pratique d'abord par Mathieu de Dombasle et de Beaujeu, puis par MM. Dubrunfaut et Duquesne pour la macération et l'épuisement des betteraves découpées au coupe-racines, afin d'en extraire le jus sucré, soit en vue d'en obtenir le sucre, soit pour lui faire subir la fermentation alcoolique.

(**) Cette température peut être maintenue dans toutes les caisses de lessivage, afin de faciliter la dissolution du carbonate et de rendre l'épuisement plus complet.

Dans quelques usines on a cru mieux faire en portant la température de l'eau et des solutions jusqu'à 50 et même 60° centigrades du thermomètre; mais il est certain que l'on n'augmente pas ainsi le pouvoir dissolvant de l'eau sur le carbonate de soude, tandis que l'on favorise la réaction du sulfure de

Digitized by Google

Concentration. — Les solutions arrivent et s'éclaircissent dans les bassins et ensuite dans la première chaudière G avec une densité de 27 à 28° Baumé; elles deviennent plus limpides et se concentrent par degrés dans les chaudières G, H, I, J, qu'échauffent les produits de la combustion passant sous chacune d'elles successivement; et enfin dans la dernière K, qui est mise en ébullition par la flamme du foyer *i* (fig. 6 *bis* et 7) (*), la soude carbonatée se précipite. Les premières portions étant salies par quelques traces de la matière insoluble restée en suspension, sont mises de côté pour être redissoutes dans la première caisse E.

Séchage. — Le sel de soude, au fur et à mesure de sa précipitation, extrait du fond de la chaudière à l'aide d'une écumoire en forme de drague, est mis à égoutter dans une trémie en bois, intérieurement doublée de plomb. On étend ensuite le sel égoutté sur une plate-forme en plaques de tôles chauffées; on l'agite continuellement à l'aide d'un ringard, et l'on écrase les mottes afin de le sécher et de le diviser rapidement. La soude ainsi obtenue est blanche, et d'autant plus riche que le sel marin a été mieux décomposé par une quantité suffisante d'acide sulfurique, et que les proportions de carbonate de chaux et de charbon ont été mieux observées.

Lorsqu'on veut obtenir de la soude plus carbonatée, on doit ménager le charbon en poudre dans le mélange (de sulfate, craie et charbon) destiné à préparer la soude brute; si, au contraire, on voulait préparer du *sel de soude* moins carbonaté, c'est-à-dire plus caustique, on devrait forcer dans le mélange la dose de charbon fin, qui éliminerait de l'acide carbonique en augmentant la production d'oxyde de carbone pendant la *cuite* au four à réverbère.

On pourrait encore obtenir des qualités particulières de soude en fractionnant les produits extraits à la drague. Le sel précipité est du carbonate à 1 équivalent d'eau, et le liquide restant dans la chaudière renferme la soude plus caustique, que l'on peut extraire à part. Les dernières portions renferment les sels étran-

---

calcium sur le carbonate de soude : il se produit en plus fortes proportions du sulfure de sodium, et l'on obtient en définitive des sels de soude plus chargés de sulfure et d'hyposulfite.

(*) Toute cette concentration des lessives peut être faite sans foyer spécial, en y appliquant la *chaleur perdue* qu'entraînent les flammes et le gaz au sortir des fours à réverbère.

Digitized by Google

gers et quelques matières organiques. Lorsqu'on a chargé un grand nombre de fois la chaudière et poussé le plus loin possible la précipitation du carbonate, ces eaux mères sont tellement impures qu'on devait les calciner en les mêlant dans le four à réverbère avec les matières (sulfate de soude, craie et charbon) qui produisent la soude brute. Depuis quelques années toutefois, on tire un meilleur parti de ces eaux mères en les épurant et en extrayant de la soude caustique très-convenable pour la fabrication des savons et qui se vend plus cher que la soude carbonatée.

Voici comment on opère en se servant de soude brute préparée avec un excès de charbon afin d'augmenter la proportion d'alcali caustique.

Lorsque par la concentration prolongée les eaux mères ne fournissent plus que de faibles quantités de carbonate précipité, elles sont brunes, rougeâtres, chargées surtout de sulfure et d'hyposulfite; on les débarrasse d'abord de ce qui reste de carbonate en suspension, en les faisant couler dans un filtre à double fond troué qui retient ce précipité; le liquide ainsi filtré est pris par une pompe qui le refoule sur une colonne à coke haute de 2 à 3 mètres; versé par un vase à bascule sur un fond troué, il se dissémine et descend en offrant une très-grande surface à l'air qui s'élève dans tous les interstices, poussé par une injection de vapeur; pendant ce trajet en sens contraires, de l'air qui monte et du liquide descendant, celui-ci éprouve les effets de l'oxydation, une partie des sulfure, hyposulfite et sulfite se transforment en sulfate. La solution ainsi oxydée s'écoule directement de la colonne dans une chaudière évaporatoire où la concentration s'effectue jusqu'à la densité de 1500, on ajoute, pour 100 de soude pure qu'elle renferme, 4 à 5 d'azotate de soude; la transformation en sulfate s'achève, le ferrocyanure de fer est également décomposé, il se dégage de l'ammoniaque, de l'azote et de l'oxygène, on enlève à l'écumoire ou par une capsule suspendue les sels précipités.

Pour achever la concentration, on décante le liquide clair dans une chaudière demi-sphérique en fonte de $1^m,50$ à 2^m de diamètre et $0,75^c$ à 1^m de profondeur; pour empêcher le liquide d'être soulevé en mousse par l'ébullition, on pose dans la chaudière un tube conique en tôle, sorte d'entonnoir renversé à larges sections (60 à 90^c au bas et 30 à 45^c en haut) appuyé sur 3 pieds qui laissent entre ses bords inférieurs et le fond de la chaudière un intervalle libre de 4 à 5 centimètres.

Digitized by Google

C'est dans la capacité moyenne rétrécie de ce cône creux tronqué que s'effectue l'ébullition tumultueuse, les nombreuses bulles se déversant par-dessus les bords supérieurs qui dépassent de 10 à 15^c le niveau du liquide de la chaudière, se crèvent ou se condensent en retombant, et la concentration peut s'achever jusqu'au point où la soude ne retient plus guère que l'équivalent d'eau de combinaison : N*a*O, HO.

On verse à l'aide d'une cuiller en fer tout le liquide dans des vases cylindriques en tôle mince ayant 30 à 40^c de diamètre et 60 à 80^c de profondeur, dont les joints sont simplement enduits d'argile; la soude se solidifie bientôt et on peut l'expédier ainsi ou après l'avoir démoulée; en tout cas, on doit la renfermer immédiatement dans des tonneaux bien cerclés, car elle attire avec énergie l'humidité de l'air. La soude ainsi préparée peut contenir environ 0,75 de soude pure.

Dans plusieurs fabriques on achève l'évaporation de la solution de soude obtenue par le lessivage et concentrée à 31 ou 32°, en la faisant couler directement de la dernière chaudière évaporatoire dans un four à réverbère S, indiqué par la figure 107.

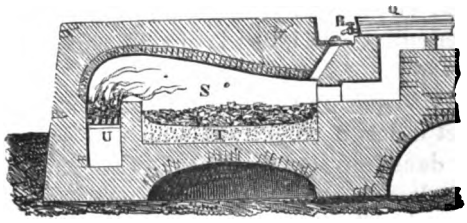


Fig. 107.

La sole de ce four est assez creuse, 45 centimètres environ, pour recevoir d'abord une couche fortement battue de sel de soude T, afin d'éviter que les briques ne viennent en contact avec la solution de soude évaporée (on peut remplacer la couche de soude par une épaisse capsule en fonte reposant sur le massif de maçonnerie).

On brûle du coke dans le foyer U; les produits gazeux sont utilisés de nouveau en passant sous les chaudières J, I (pl. X, fig. 6 *bis*). Lorsque la température atteint dans le four le rouge naissant, on fait couler la solution saturée, de la chaudière Q dans le four, par un robinet R (fig. 107) et un conduit en fonte traversant l'extrémité de la voûte. Dès que ce liquide arrive sur la sole de sel de soude, l'ébullition vive le boursoufle et la matière étendue se dessèche; on l'agite alors avec un râble en fer, afin de diviser et de granuler le sel. On cesse momentanément de faire couler la solution, puis on extrait le sel de soude dès

Digitized by Google

qu'il est sec, pulvérulent ou granuleux et blanc (*), puis on commence une opération semblable.

Parfois des *matières organiques* interposées laissent le produit grisâtre ; on peut parvenir à les faire brûler et à blanchir le sel de soude, en faisant dégager pendant quelques minutes une fumée intense par la projection de la houille grasse dans le foyer. Le noir de fumée ou charbon fin qui se dépose brûle dès que la fumée cesse, et facilite la combustion de ces matières organiques.

4. Fabrication et propriétés du carbonate de soude cristallisé, ou des cristaux de soude.

Cette opération, fort simple, est facile surtout durant les saisons froides ; on peut la faire directement. Dans ce cas, on prépare la soude brute avec la dose utile de charbon fin, mais sans excès ; la quantité de carbonate de chaux doit être un peu plus forte que pour les sels de soude ordinaires. On laisse la soude brute se déliter en s'hydratant, arrosée, ou bien humectée à l'aide d'injections de vapeur pendant plusieurs jours. Elle est lessivée comme nous l'avons dit, et les solutions sont évaporées jusqu'à 32° et bien éclaircies par le repos ; on les décante alors dans des cristallisoirs en fonte ou en tôle, sortes d'auges à angles arrondis, isolés par des tasseaux à 38 ou 40 centimètres au-dessus du sol, ayant de 1 à 2 mètres de longueur, $0^m,5$ à 1 mètre de large et 25 à 33 centimètres de profondeur.

La cristallisation commence lorsque le liquide est refroidi, et elle s'achève d'autant plus vite que la température de l'atelier est plus basse. Des arrosages sur le sol dallé en pierres dures ou en briques solides peuvent, en été, hâter cette cristallisation.

Lorsqu'on veut extraire les cristaux, on enlève l'eau mère à l'aide d'un puisoir, ou, plus facilement, en ôtant une bonde de fond en plomb, fixée au bout d'une tige de fer qui dépasse le niveau du liquide.

L'eau mère s'écoule dans un réservoir d'où on peut la reprendre pour l'évaporer par les moyens décrits ci-dessus, et en

(*) A la température rouge et en sortant du four, il a une teinte jaune prononcée (comme plusieurs sels de soude et de potasse dans les mêmes conditions). Cette teinte disparaît lorsque la température s'abaisse.

Digitized by Google

extraire le produit vendable alors sous le nom de *sel caustique* ou *demi-caustique*.

Les cristaux adhérents aux parois des auges s'en détachent à l'aide d'un ciseau ou d'un ringard; on achève de les faire égoutter dans une trémie. On peut les vendre dans cet état pour la plus grande partie des besoins du commerce; mais si l'on veut obtenir une cristallisation plus belle, incolore, on doit faire redissoudre le carbonate dans de l'eau bouillante, puis ajouter un millième de chaux qui, formant du carbonate calcaire, éclaircit le liquide en se déposant; on soutire dans les cristallisoirs, on laisse cristalliser, puis après l'égouttage des cristaux, on expose ceux-ci à l'air sur des tringles de bois blanc au-dessus de nappes de plomb. Aussitôt que leur superficie a perdu tout l'excès d'humidité, on se hâte de les embariller afin de prévenir l'efflorescence. On obtient une cristallisation plus prompte en employant pour cristallisoirs des marmites en fonte mince, ayant environ 40 centimètres de diamètre et 20 centimètres de profondeur.

On prépare quelquefois ces cristaux en faisant dissoudre à chaud le sel de soude, riche en carbonate, dans l'eau, jusqu'à ce que la solution marque 31 ou 32° Baumé; on laisse déposer en ayant le soin de maintenir la température, puis on soutire au clair dans des cristallisoirs de fer, marmites en fonte ou terrines de grès, et l'on achève l'opération comme nous venons de le dire (*).

Composition et propriétés des cristaux de carbonate de soude. — Les cristaux en prismes rhomboïdaux ainsi obtenus contiennent 1 équivalent de carbonate de soude NaO,CO^2 ($387,5+275=662,5$), plus 10 équivalents d'eau (1125); le poids équivalent total est donc représenté par 1787,5 : leur saveur est âcre et un peu caustique : exposés à l'air, ils perdent graduellement une partie de l'eau de cristallisation et deviennent pulvérulents, leur composition est alors NaO,CO^2,HO : c'est le carbonate de soude effleuri dont le poids équivalent $=775$: si la

(*) Si l'on emploie des marmites ou des terrines, on les met en égout en décantant d'abord l'eau mère, et les posant ensuite verticalement appliquées l'une contre l'autre entre des traverses en bois : un caniveau doublé de plomb reçoit le liquide de l'égouttage; on détache le *pain* de cristaux en plongeant un instant les parois extérieures de chaque terrine dans de l'eau chaude. On renverse alors les pains et on les laisse sécher à l'air, mais sans attendre que l'efflorescence se manifeste, puis on les casse et on les embarille.

Digitized by Google

dessiccation est très-lente, les cristaux absorbent en même temps de l'acide carbonique, et il se forme plus ou moins de sesquicarbonate (intermédiaire entre le carbonate simple et le bicarbonate : $2NaO,3CO^2,4HO$).

Les cristaux à 10 équivalents d'eau chauffés fondent partiellement, se dessèchent et éprouvent la fusion ignée. Le carbonate de soude est insoluble dans l'alcool, tandis que la soude caustique y est soluble, de là un moyen facile de séparation entre eux.

Les cristaux de soude (carbonate de soude cristallisé à 10 équivalents d'eau) sont solubles dans des proportions d'eau variables suivant la température. Voici les résultats de plusieurs déterminations que j'ai faites à cet égard :

SOLUBILITÉ DES CRISTAUX DE CARBONATE DE SOUDE.

TEMPÉRATURES.	CARBONATE ($NaO,CO^2,10HO$) dissous par 100 d'eau.	POIDS DE L'EAU pour dissoudre 100 de cristaux.
+ 14°	60,4	167,5
+ 36	833	12
+ 38	1666	6
+ 104	445	22,4

Lorsqu'on a fait dissoudre à la température de + 38° par 100 d'eau 833 ou 1666 de cristaux, si l'on chauffe jusqu'à 100 ou 104° la solution, elle se trouble et laisse précipiter une partie du sel dissous, ce qui prouve que le carbonate de soude est moins soluble à la température de 104° qu'à la température de + 38°.

La solution saturée à + 36° peut conserver dans un tube clos, même plusieurs fois agité, sa liquidité pendant huit jours et au delà; mais lorsque la cristallisation commence, le liquide se prend bientôt en une masse cristalline. Lorsqu'on fait évaporer de 100 à 104° la solution de carbonate de soude ou si l'on fait fondre le carbonate ordinaire $NaO,CO^2,10HO$, les menus cristaux qui se précipitent sont du carbonate de soude à 1 équivalent d'eau; ces cristaux s'effleurissent dans l'air très-humide en absorbant de l'eau jusqu'à ce qu'ils en aient fixé 5 équivalents.

Le carbonate que l'on fait précipiter soit en évaporant la solution à la température de + 36°, soit en faisant fondre à cette température les cristaux de soude à 10HO, contient 5 équiva-

Digitized by Google

lents d'eau : ce carbonate s'effleurit dans l'air sec en perdant 4 équivalents d'eau (*).

5. Fabrication du bicarbonate de soude.

Les applications plus étendues de ce sel ont donné quelque importance à sa fabrication. On le prépare en faisant agir l'acide carbonique sur le carbonate de soude cristallisé, humide et concassé en fragments.

Ce carbonate est mis en couches de 6 à 8 centimètres d'épaisseur sur des toiles claires ou des filets tendus par des châssis.

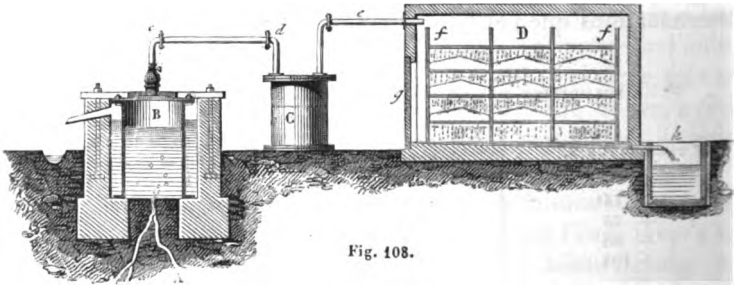


Fig. 108.

Les châssis sont posés horizontalement sur des traverses entre des montants verticaux disposés dans une chambre en maçonnerie D (fig. 108); les châssis de toutes les rangées horizontales au-dessous de la première *f*, *f*, sont garantis des égouttures des châssis supérieurs au moyen d'une sorte de petit toit en planches minces qui fait écouler le liquide sur les deux côtés; le sol est carrelé en briques ou dalles compactes à joints serrés, de chaux et ciment ou de bitume; la pente de ce carrelage conduit les liquides dans un réservoir extérieur *h* doublé de plomb. Plusieurs chambres semblables reçoivent successivement le gaz acide carbonique. Cet acide, en contact avec les cristaux humectés, se dissout et les attaque : il augmente par degrés la proportion

(*) Lœwell avait signalé la solubilité moindre du carbonate de soude à 104° qu'à des températures inférieures; ce savant plaçait le maximum de solubilité vers + 34°, mais à cette température 100 d'eau dissolvent seulement 548 de carbonate cristallisé, tandis qu'à + 38° la même quantité d'eau dissout 1667 de ce carbonate. Ce serait donc, d'après mes expériences, vers la température de + 38° que serait le maximum de solubilité dans l'eau du carbonate de soude cristallisé.

Digitized by Google

d'acide, de manière à former d'abord un sesquicarbonate composé en équivalents de 1,5 d'acide pour 1 de base, et ensuite un bicarbonate contenant 2 d'acide pour 1 de base. Ce dernier sel, but ultime de l'opération, ne retenant en combinaison que 1 équivalent d'eau, en laisse 9 en liberté : l'eau s'écoule, dissolvant un mélange des carbonates, et laissant des cavités nombreuses dans la masse cristalline(*); la solution tombe sur le carrelage et se rend dans le réservoir extérieur.

L'acide carbonique non absorbé passe dans une deuxième, puis dans une troisième chambre semblablement garnies : on épuise ainsi son action, et, dans une opération subséquente, on le dirige d'abord vers la deuxième et la troisième chambre; son excès revient alors dans la première, d'où l'on a enlevé le produit solide saturé, pour le remplacer par des cristaux concassés de carbonate simple, humectés cette fois avec une partie de la solution écoulée des cristaux attaqués dans l'opération précédente.

Le bicarbonate est desséché dans des chambres sembables, où l'on transporte les châssis contenant le bicarbonate humide.

Cette dessiccation s'opère aisément à l'aide d'un courant de gaz acide carbonique privé d'humidité par un réfrigérant, puis échauffé jusqu'à 40° environ avant d'entrer dans le séchoir.

On peut faire fonctionner celui-ci plus simplement encore en y entretenant un petit réchaud rempli de braise incandescente qui fournit simultanément la chaleur utile à la dessiccation, et un mélange gazeux (azote, oxygène et acide carbonique). Ces gaz, renouvelant l'espace, déterminent l'évaporation et complètent la saturation du bicarbonate.

Procédé de Vichy. — Relativement à ces grands appareils, l'acide carbonique est ordinairement tiré de certaines eaux minérales, comme à Vichy, Hauterive, etc. A cet effet, on entoure une des sources d'une sorte de puits en maçonnerie (fig. 65), on y introduit une cloche en fonte B fixée par des traverses; un trop-plein laisse écouler l'eau du puits, tandis que le gaz, accumulé dans le haut de la cloche, passe par un tuyau *cd*, et se

(*) En conduisant l'operation très-graduellement et pendant un temps assez long, on parvient à changer des cristallisations volumineuses de carbonate à 10 équivalents d'eau, en bicarbonate à 1 équivalent d'eau, sans que la superficie des cristaux soit sensiblement déformée.

Digitized by Google

dirige vers des laveurs C, où il traverse une couche d'eau; de là un tuyau *e*, muni d'un robinet, conduit le gaz à volonté dans une des chambres D chargées de carbonate de soude.

On peut remplacer les chambres par des vases cylindriques; des tamis superposés font dans ces vases l'office des châssis tendus de toile ci-dessus décrits; on fait passer le gaz successivement dans 5 ou 6 tonneaux semblables afin d'épuiser son action.

6. Préparation simultanée du bicarbonate de soude et du sulfate de magnésie.

Dans quelques fabriques on prépare simultanément le bicarbonate de soude, le sulfate de magnésie et par suite le carbonate de magnésie et la magnésie dite *caustique*.

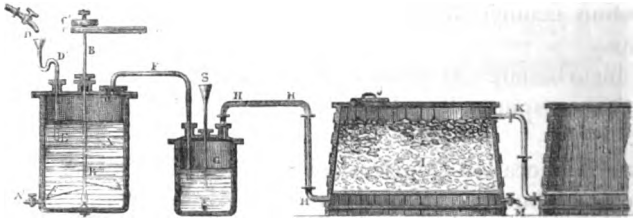


Fig. 109.

On emploie la dolomie réduite en poudre fine, délayée dans l'eau (*). Le mélange est versé par un trou d'homme A dans un vase en fonte doublé de plomb A (fig. 109). Un agitateur B mis en mouvement par une courroie passant sur une poulie C (et à volonté mis en repos à l'aide d'une poulie folle C') tient en suspension la dolomie dans l'eau. On fait arriver graduellement, dans le vase, par le tube en S, DD', de l'acide sulfurique des chambres (de 51 à 54°) en ouvrant le robinet D. Cet acide décompose le double carbonate et, formant du sulfate de chaux et du sulfate de magnésie, dégage l'acide carbonique gazeux. Celui-ci passe par le tube EF, se rend dans le vase laveur G, à demi plein d'eau, où il s'épure.

Le gaz passe ensuite par le tube HHH sous le faux fond criblé

(*) Les minéralogistes ont nommé *dolomie* un carbonate double de chaux et de magnésie ($CaO,CO^2 + MgO,CO^2$), qui constitue, dans les Alpes et plusieurs autres contrées, des roches en grandes masses.

Digitized by Google

de trous d'une cuve en bois bien cerclée, remplie de cristaux larges, minces et humides, de carbonate de soude; l'acide carbonique, en pénétrant peu à peu dans la masse de cristaux, est absorbé, forme du sesquicarbonate, puis du bicarbonate de soude. On renouvelle à plusieurs reprises la charge de dolomie dans le premier vase, de façon à fournir le gaz acide carbonique nécessaire pour transformer tout le carbonate en bicarbonate; l'opération dure six ou sept jours.

On peut calculer les dosages en se basant sur les poids équivalents de l'acide sulfurique employé, de l'acide carbonique qu'il déplace, et du carbonate de soude que ce dernier acide sature; d'ailleurs, en délutant le trou d'homme J, on reconnaît le moment où la saturation est à son terme, l'excès d'acide carbonique ayant commencé à passer dans une deuxième cuve disposée de même. Les solutions de carbonate et de sesquicarbonate écoulées pendant la réaction sont soutirées à l'aide du robinet M et réunies pour servir aux dissolutions de carbonate.

Quant aux sulfates retirés avec le liquide du premier vase A, par le robinet A, on les met sur des filtres où ils sont lessivés par de l'eau chaude : le sulfate de chaux très-peu soluble reste sur le filtre ; le sulfate de magnésie dissous est obtenu par évaporation et cristallisation. On peut le livrer au commerce ou en décomposer une partie par le carbonate de soude pour obtenir le carbonate de magnésie précipité, qu'on recueille dans des paniers rectangulaires doublés intérieurement de sacs en toile de forme semblable. On lave, puis on fait égoutter et sécher sous forme de blocs rectangulaires légers; les solutions doivent être assez étendues pour que le précipité occupe un grand volume, qu'ainsi lorsqu'il est privé par la dessiccation, de l'eau interposée, les interstices remplis d'air laissent à ces blocs la légèreté que le commerce exige.

7. Acide carbonique dégagé du carbonate de chaux.

L'acide carbonique est quelquefois fourni dans les mêmes appareils par la réaction de l'acide sulfurique sur le carbonate de chaux, à l'aide de dispositions semblables à celles que nous venons de décrire (*voy.* page 342).

Digitized by Google

8. Préparation simultanée du bicarbonate de soude et du chlorure de calcium.

On peut obtenir dans certaines localités l'acide carbonique à bon marché, en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur les déchets de la taille des marbres. L'opération est facile, car l'acide, en attaquant le carbonate, forme du chlorure de calcium soluble. On laisse écouler ce liquide par un trop-plein, et on renouvelle l'acide jusqu'à ce que la presque totalité du marbre soit dissoute. Les fabricants de produits chimiques obtiennent ainsi le chlorure de calcium qu'ils font dessécher, et dont la valeur couvre une partie des frais de toute l'opération.

9. Propriétés, essais et applications du bicarbonate de soude.

Le bicarbonate de soude, composé de 2 équivalents (550) d'acide carbonique unis à 1 équivalent (387,5) de soude, et 1 équivalent (112,5) d'eau, a donc un poids équivalent = 1050.

SOLUBILITÉ DU BICARBONATE DE SOUDE DANS 100 D'EAU.

A 0°	8,35	A + 30°	12,24
+ 10°	10	50	14,45
20°	11,15	70	16,70

Lorsque l'on chauffe ce sel à 100° ou au-dessus, il laisse dégager la moitié de son acide carbonique; on met à profit cette propriété dans les laboratoires, pour obtenir un courant d'acide carbonique en chauffant le bicarbonate dans un tube. On obtient du même sel une quantité double d'acide carbonique, en l'attaquant par un acide plus énergique que ce dernier : c'est ainsi qu'on se procure des eaux gazeuses en mêlant 7 grammes de bicarbonate de soude et 7 grammes d'acide tartrique (*). On verse le mélange dans une bouteille bien résistante et préalablement remplie au $\frac{4}{5}$ d'eau; on bouche aussitôt, et l'on agite après

(*) Ces proportions laissent dans le liquide une acidité légère qui rend la boisson plus agréable : il s'y trouve un léger excès d'acide sur la quantité qui produirait un tartre neutre à 2 équivalents de base : en effet, 1 équivalent d'acide tartrique en cristaux ($C^8H^4O^{10}$,2HO) = 1875 suffit pour décomposer 2 équivalents de bicarbonate = 2100; 6g,25 d'acide tartrique correspondraient à 7 gr. de bicarbonate, mais la saveur serait moins acidule.

Digitized by Google

avoir fixé le bouchon à l'aide d'une ficelle. La décomposition s'opère au sein du liquide, l'acide tartrique s'unit à la soude, et met en liberté les 2 équivalents d'acide tartrique : l'eau est ainsi rendue gazeuse. Cette méthode, d'ailleurs si simple, qui donne le *soda-water*, fort en usage dans la Grande-Bretagne, a l'inconvénient de laisser le tartrate de soude dans la boisson, de la rendre moins agréable et un peu laxative. Un ingénieux ustensile, imaginé par M. Briet, obvie à cet inconvénient. Il se compose d'un double vase (fig. 110) dont la plus petite capacité A (fig. 111) reçoit le mélange des deux poudres (bicarbonate 16,8 grammes, et acide tartrique 15 grammes) avant d'être munie de son tube obturateur D (fig. 112), et vissée sur la carafe G (fig. 113), formant la deuxième capacité ; celle-ci, préalablement remplie d'eau, déverse l'excès de ce liquide dépassant le tube vertical, sur le mélange pulvérulent A″ dès qu'on retourne l'appareil dans sa position normale (fig. 110) (*) :

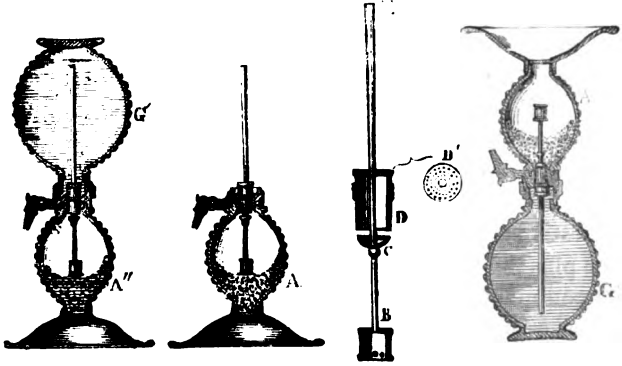


Fig. 110. Fig. 111. Fig. 112. Fig. 113.

aussitôt la réaction commence, l'acide carbonique se dégage, passe par les petits trous de la plaque D′ dans la seconde capacité C′ contenant encore 1 litre d'eau. Après avoir agité deux ou trois fois à 5 ou 6 minutes d'intervalle, on tire à volonté par un robinet F cette eau, rendue gazeuse, agréable et soluble, car elle est exempte de tout mélange avec la solution saline restée dans le vase A″ (*voy.* page 431 la *fabrication de l'eau gazeuse*, dite *eau de Seltz artificielle*).

(*) L'acide tartrique étant très-soluble, il n'est pas nécessaire de le réduire en poudre, on doit seulement concasser les cristaux ; la dissolution de cet

Digitized by Google

On peut sans peine obtenir des limonades gazeuses et autres boissons acidules et sucrées, en versant un peu de sirop dans chaque verre (1 ou 2 dixièmes de sa capacité), puis remplissant avec de l'eau de *Seltz* qui contient toujours un excès d'acide carbonique.

Si le sirop contenait un peu de gomme arabique, il retiendrait plus de gaz et produirait une mousse persistante.

Le bicarbonate de soude broyé, mélangé de solution gommeuse et de sucre, aromatisé avec la fleur d'oranger ou l'essence de citron, mis sous la forme de *pastilles*, est employé pour saturer dans l'estomac l'excès d'acide qui parfois nuit à la digestion : de là le nom de *pastilles digestives* ou de Vichy donné à ce produit.

Platinage, dorure. — On se sert du bicarbonate de soude pour former une combinaison alcaline, dans laquelle le platine dissous peut se déposer sur un autre métal ou sur un alliage en y adhérant, de même qu'en appliquant le bicarbonate de potasse à rendre une dissolution d'or alcaline, on peut déposer une pellicule de ce métal sur des objets de cuivre, de laiton, etc.

Essai du bicarbonate de soude. — Ce sel ayant une valeur proportionnelle à la quantité de gaz acide carbonique qu'il peut fournir, l'essai de sa qualité doit avoir pour but la détermination de ce gaz. On peut dégager la totalité au moyen d'un acide en excès, ou la moitié seulement par la calcination. Ce dernier procédé est préférable, en ce qu'il est plus simple et permet d'arriver plus facilement à un résultat exact.

Voici comment on opère :

On pèse 5 grammes du sel à essayer, que l'on met dans un petit tube A (fig. 114). D'un autre côté, on a d'avance introduit dans une éprouvette B, presque remplie d'eau, un tube à double courbure CCC ; on renverse sur ce tube une cloche graduée D, de la contenance de 1 litre, dans laquelle on a mis environ

---

acide et la décomposition du bicarbonate se font alors plus graduellement, le dégagement gazeux est moins brusque et la pression moins forte, car l'acide carbonique se dissout au fur et à mesure de sa production, et 4 volumes n'exerçant que par degrés un excès de pression de 3 atmosphères au delà de la pression atmosphérique externe, on risque moins de faire éclater le vase. En tout cas on peut se garantir contre tout accident, en faisant essayer une fois l'appareil sous une pression double, et il suffit pour cela de l'immerger tout chargé dans un vase plein d'eau chaude à 50 ou 60° et refermé, où on le laisse jusqu'à refroidissement, et mieux encore en y refoulant de l'eau sous une pression de 10 à 12 atmosphères au moyen de machines spéciales.

Digitized by Google

1 centilitre d'huile : cette cloche s'emplit au même niveau que l'éprouvette, puisque l'air qu'elle contenait sort par l'extrémité extérieure du tube C, et l'huile surnage. On adapte alors au bouchon fixé à cette extrémité le tube A contenant le bicarbonate, puis on chauffe avec une lampe à alcool ou un bec de gaz : le bicarbonate se décompose, l'acide carbonique mis en liberté remplit une partie de la cloche, tandis que l'eau déborde autour de l'éprouvette. Lorsque le dégagement cesse, on note le volume du gaz d'après la graduation, et en soulevant la cloche de manière à mettre au même niveau le liquide à l'intérieur et à l'extérieur : le volume indique la nature et la valeur du sel essayé. En effet, si c'était un carbonate simple, il ne donnerait pas d'acide carbonique. S'il représentait un sesquicarbonate (comme cela peut arriver, ce composé étant plus stable que le bicarbonate), il donnerait (calculé à la température 0° et la pression de $0^m,76$) 272 centimètres cubes de gaz. Enfin, si l'on avait essayé un bicarbonate contenant réellement 2 équivalents d'acide pour 1 de soude, on obtiendrait 657 centimètres cubes ou plus du double de gaz (*).

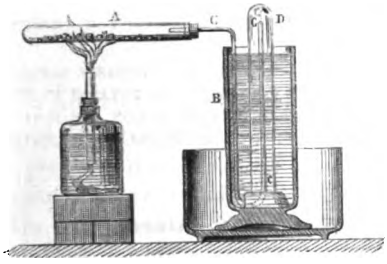


Fig. 114.

(*) En effet, 1 équivalent de bicarbonate = { 1 soude.. 387,5 / 2 acide... 550 / 1 eau..... 112,5 } 1050, dégage 1 équiv. d'acide = 275; d'où 1050 : 275 :: 5^{gr} : $1^{gr},3$. Or, 1^{lit} d'acide carbonique (à 0° et 0,76 de pression) pesant $1^{gr},977$, $1^{gr},3$ donnera $0^{lit},657,3$, tandis qu'on obtiendrait à peu près 2 fois 1/2 moins du sesquicarbonate de soude $2NaO,3CO^2,4HO$: en effet, 2050 (poids équivalent de ce sesquicarbonate) : 275 (1 équiv. d'acide dégagé) :: 5^{gr} : $0^{gr},0539$ ou $0^{lit},272$.

Digitized by Google

POTASSE.

1. ORIGINE, COMPOSITION, ÉTAT NATUREL. — 2. EXTRACTION. — 3. POTASSE CAUSTIQUE OU POTASSE ROUGE D'AMÉRIQUE. — 4. POTASSE FACTICE. — 5. POTASSE ET SOUDE DES MÉLASSES DE BETTERAVE. — 6. CARACTÈRES ET COMPOSITION DES POTASSES COMMERCIALES. — 7. ÉPURATION DES POTASSES. — 8. PRINCIPALES APPLICATIONS DES SOUDES ET DES POTASSES.

1. Origine, composition, état naturel.

Le nom de cet *alcali* commercial est dérivé des mots anglais *pot* (pot, creuset) et *ashes* (cendres), parce que la solution alcaline extraite des cendres est, après évaporation, desséchée ou fondue dans des pots ou petites chaudières.

On sait, depuis les découvertes de Davy, de Gay-Lussac et de Thénard, que la potasse est composée de potassium uni à un équivalent d'oxygène. A l'état de pureté, cette base ne se rencontre nulle part dans la nature, tandis que combinée aux acides carbonique, silicique, sulfurique, azotique, oxalique, tartrique, etc., aussi bien que le potassium uni au chlore, elle se rencontre dans plusieurs terrains, dans les roches feldspathiques, dans les argiles, etc., dans plusieurs eaux naturelles, dans toutes les parties des végétaux, quoique en proportions différentes. C'est, en effet, dans le sol et dans les engrais que les plantes puisent les solutions des sels minéraux de chaux, de magnésie, de potasse et de soude, pour les accumuler dans leurs tissus après les avoir transformés, partiellement, en sels dont l'acide est produit dans l'organisme.

On comprend que par l'incinération les *sels végétaux*, à base de chaux, de magnésie, de potasse, de soude, dont l'acide organique est décomposable au feu (ainsi que les azotates sous les influences combinées de la température et de la combustion du charbon), se transforment en carbonates (*). Cette

(*) De là l'hypothèse admise assez généralement sur l'autorité de plusieurs chimistes (*voy. Analyses comparatives des cendres*, par P. Berthier, Mémoires de la Société impériale et centrale d'agriculture, 1854) qu'il n'y a pas de carbonate de chaux préexistant dans les plantes. J'ai démontré cependant que le carbonate de chaux préexiste en grande quantité dans les feuilles de la grande famille des Urticées, dont les botanistes ont fait cinq familles distinctes (*voy.* le 2e volume).

Digitized by Google

transformation, en vue d'extraire le carbonate de potasse ou de soude (*voy.* plus haut, SOUDES NATURELLES), s'opère industriellement au moyen de l'incinération des débris de diverses plantes.

2. Extraction.

En Amérique, en Russie, en Toscane, cette opération a pris, depuis longues années, un développement très-considérable : de proche en proche, elle détruit les forêts dont le sol est ensuite consacré au défrichement et au labourage (*).

On livre à la combustion des arbres entiers en certaines localités, où l'abondance des bois est extrême; en d'autres lieux où les tiges et les gros troncs s'exploitent comme bois de travail, on n'emploie que les branchages, les arbustes, les plantes herbacées. Toutes ces matières combustibles s'utilisent parfois doublement : d'abord comme moyen de chauffage, et ensuite pour les cendres qu'elles laissent en résidu.

Lorsqu'on doit brûler à l'air les végétaux à potasse (**), on suit exactement la même marche que pour l'incinération des plantes à soude : d'abord on procède à leur dessiccation et à la mise en tas d'une portion servant d'abris contre les vents; on les fait brûler sur un terrain battu où sont creusées des fosses qui reçoivent les cendres; celles-ci sont ensuite lessivées dans une série de tonneaux ou cuviers, ou mieux dans les caisses en tôle disposées pour un lavage méthodique (*voy.* page 307). Les lessives obtenues de 15 à 20° sont évaporées dans des chaudières analogues à celles employées pour le sel de soude; le salin est granulé dans des fours à réverbère semblables à celui décrit page 311, et à l'aide des précautions que nous avons indiquées.

Les quantités de potasse ou de salin obtenues varient suivant la composition du sol, l'âge des plantes et les espèces végétales (***); toutes choses égales d'ailleurs, les parties plus

(*) La principale source de la potasse semblait donc devoir se tarir lorsque l'exploitation des salines méridionales et des mines de Stassfurt est venue offrir une abondante compensation. On extrait aussi depuis peu de temps du carbonate de potasse en incinérant les solutions concentrées du lavage des laines. Ce carbonate contient à peine 3 à 4 centièmes de carbonate de soude (*voy.* ci-dessus, p. 366 note.)

(**) Toujours quelques centièmes de soude accompagnent les sels de potasse dans ces plantes.

(***) Les végétaux de genres très-différents donnent des cendres de compo-

Digitized by Google

jeunes donnent plus de salin que les plus vieilles : les branches, à poids égal, fournissent plus que les tiges, les écorces donnent de cinq à dix fois plus de cendres que le bois, mais ces cendres sont moins riches en potasse ; les plantes herbacées plus que les plantes ligneuses : 100 kilogr. de bois de chêne, de hêtre, de charme, de tremble (troncs et branches) rendent environ 1 kilogr. $\frac{1}{2}$ de cendres d'où l'on extrait de 150 à 200 gr. de salin de potasse ; les sureaux, faux ébéniers, mûriers, noisetiers donnent 2 à 4 kilogr. de cendres et 400 à 500 kilogr. de salin ; les fanes de pommes de terre, de sarrasin, de colza, de pavots, les orties, chardons, etc., donnent 5 à 10 kilogr. de cendres, et jusqu'à 1 kilogr. de potasse. Pour une superficie donnée de terrain, ces plantes herbacées produisent les maxima de potasse et de combustible (car on les utilise souvent dans le chauffage des fours, des chaudières à lessives, etc., etc.) vers l'époque de leur maturité ; plus tard, diverses causes, telles que leur désagrégation, les eaux pluviales, etc., enlevant une partie des sels solubles et des matières organiques, diminuent ces produits.

Les lies provenant du soutirage des vins dans les contrées viticoles s'appliquent également à la fabrication de la potasse, après qu'on en a extrait, par une forte pression, le liquide vineux propre à préparer du vinaigre : on obtient ces lies sous la forme de tourteaux aplatis que l'on fait sécher, et qu'on incinère ensuite sur un sol bien battu entouré de briques posées à sec. 6000 kilogr. de lies sèches donnent environ 1000 kilogr. de cendres, d'où l'on extrait 500 kilogr. de salin raffiné. C'est surtout le tartre (bitartrate de potasse) contenu dans la lie du vin qui, par sa décomposition, en brûlant à l'air, produit le carbonate de potasse. Aussi obtient-on ce carbonate plus pur, *cendres gravelées*, en brûlant le tartre brut que l'on détache des douves de tonneaux dans lesquels les vins soutirés ont séjourné longtemps. Dans les laboratoires, on facilite l'opération et l'on obtient du carbonate de potasse plus pur en ajoutant au tartre

---

sitions différentes lorsqu'ils croissent dans le même sol, à plus forte raison dans des terrains différents ; la silice est en très-petite quantité dans les cendres de bois et en forte proportion dans les cendres des végétaux herbacés et des graminés particulièrement ; l'alumine ne fait qu'accidentellement partie des cendres végétales ; les phosphates de potasse, de magnésie, de chaux s'accumulent dans les graines, dans les bulbes et les tubercules destinés à subvenir aux premiers développements de ces organismes reproducteurs.

Digitized by Google

raffiné (bitartrate de potasse) deux fois son poids d'azotate de potasse, car l'oxygène fourni par la décomposition de ce dernier hâte et complète la combustion du carbone que renferme l'autre sel, et chacun des deux laisse la base (potasse) qu'il contenait et qui s'unit à l'acide carbonique résultant de la combustion des matières organiques.

3. Potasse caustique ou potasse rouge d'Amérique.

Outre les diverses potasses granulées (*perlasse d'Amérique* (*), potasse de *Russie*, des *Vosges*, de *Toscane*, etc.), obtenues dans des fours où l'on a soin d'agiter avec un râble, et de tirer le produit avant qu'il soit fondu, on prépare aussi des potasses fondues au feu, et préalablement rendues caustiques.

Pour rendre les potasses caustiques, il suffit, comme pour les soudes, de mélanger avec les lessives 1 équivalent de chaux (350) que l'on éteint en bouillie dans de l'eau ou des lessives chaudes, pour 1 équivalent de potasse (590) dissoute dans six ou sept fois son poids d'eau (**). On agite pendant quelques minutes; la chaux s'empare de l'acide carbonique qui était uni à la potasse, le carbonate de chaux se précipite par le repos, et le liquide soutiré est la solution de potasse caustique; on l'évapore rapidement dans les chaudières indiquées page 397 et planche X, que l'on peut couvrir d'une sorte de toit en tôle, afin de ramener dans une rigole à sa partie inférieure l'eau de condensation et d'éviter le contact de l'air libre qui amènerait de l'acide carbonique et carbonaterait une partie de l'alcali (***); on termine la dessiccation, et l'on opère la fusion dans une chaudière hémisphérique de fonte. On peut aussi se servir du tube conique qui prévient les projections, décrit page 398. La matière fondue, puisée avec une grande cuiller en tôle, est versée dans des marmites ou auges en fonte ou en tôle : elle se prend en masse par le refroidissement; les petits blocs de potasse so-

(*) *Pearl-ashes*, en anglais, signifie cendres-perles (granulées sous forme de *perles*).

(**) Descroizilles a le premier constaté que, faute d'une suffisante proportion d'eau dans la solution de soude, celle-ci ne peut être rendue caustique, même par un grand excès de chaux.

(***) L'opération peut être rendue beaucoup plus économique et produire ces effets avantageux signalés dans nos précédentes éditions, en commençant l'évaporation dans un générateur, ce qui permet d'utiliser la vapeur d'eau.

Digitized by Google

lidifiée tombent lorsqu'on retourne l'espèce de moule qui les contient; on les casse en morceaux, que l'on se hâte d'embariller dans des fûts de bois blanc, bien cerclés, afin d'éviter l'action de l'air qui humecterait la potasse.

4. Potasse factice.

On donne le nom de potasse factice à un produit commercial qui est, en réalité, composé uniquement de soude et de sels de soude. On avait remarqué depuis longtemps la plus grande énergie due à la causticité de la potasse fondue d'Amérique, dans le blanchissage du linge. Voulant faire produire des effets semblables à la soude, et en même temps dérouter le préjugé populaire qui repoussait alors la nouvelle substance alcaline, un ingénieux fabricant, nommé Ador, imagina de mettre la soude sous la forme de la potasse rouge, si estimée. Pour y parvenir, il rendit la soude caustique au moyen de la chaux, fit évaporer la solution, y ajouta 0,33 à 0,40 (du poids de la substance sèche) de sel marin, composé neutre, destiné à diminuer la richesse de la soude, et abaisser le *degré alcalimétrique* de 75 ou 80 à 56 ou 60 degrés, maximum des potasses naturelles.

Le sel fusible ajouté ne nuisait en rien à la préparation, mais il fallait donner à la matière cette coloration rouge caractéristique, qui fixait le choix des consommateurs; l'inventeur y parvint, non à l'aide du peroxyde de fer, qui colore les potasses *naturelles*, et qu'il était trop difficile de bien répartir dans la masse, mais au moyen du protoxyde de cuivre, formé au sein de la matière en fusion prête à être coulée.

Il suffit, en effet, de projeter d'abord, pour 100 de soude environ, $\frac{1}{2}$ de salpêtre, ou d'azotate de soude, qui convertit quelques traces des produits sulfurés en sulfate; puis 1 de sulfate de cuivre, dont l'oxyde précipité à l'instant est réduit à l'état de protoxyde rouge, à l'aide des gaz hydro-carburés, que produit l'agitation rapide d'un morceau de bois de chêne. On extrait aussitôt la matière et on la verse dans des marmites en fonte, comme nous l'avons dit pour la potasse.

Le produit nouveau, vendu sous le nom de *potasse rouge d'Amérique*, dont il avait toute l'apparence et les propriétés, quant au blanchissage, contribuait à vaincre le préjugé défavorable aux soudes factices : on sut bientôt que les blanchisseurs

Digitized by Google

avaient employé avec succès une substance naguère repoussée par eux sous son véritable nom. En tout cas, le débouché très-considérable de ce produit fit la fortune de l'inventeur. Tous les consommateurs ne sont pourtant pas convertis, puisqu'on fabrique encore, pour l'expédier dans nos provinces, de la soude sous les formes et la dénomination de potasse rouge d'Amérique.

5. Potasse et soude des mélasses de betterave.

On peut extraire par le procédé suivant la potasse des résidus liquides incristallisables de la fabrication du sucre de betterave : La mélasse étendue d'eau jusqu'à 11° Baumé, saturée par l'acide sulfurique jusqu'à légère acidité (*), est mise en fermentation dans de grandes cuves contenant environ 260 hectolitres, à la température de 18 à 20°, à l'aide de 2 $\frac{1}{2}$ de levûre pour 100 de mélasse; lorsque la fermentation cesse, au bout de 5 ou 6 jours, la densité est ordinairement affaiblie à 3° Baumé; on dirige cette sorte de vin dans un alambic continu (*voy. Alcool*, 2e volume), on obtient d'abord de l'alcool par la distillation (en moyenne l'équivalent de 24 litres d'alcool anhydre pour 100 kilogr. de mélasse à 40° employée); le résidu, dit *vinasse*, marquant environ 4° Baumé, renferme la plus grande partie des sels alcalins puisés dans le sol par la plante : on sature les acides libres de cette vinasse avec des dépôts alcalins provenant du lavage des salins de potasse précédemment obtenus; on évapore le liquide décanté jusqu'à l'état de sirop à 25° environ dans des chaudières en tôle à fonds bombés comme dans la figure 7, planche X. Près des bords supérieurs les parois doivent être fort évasées, afin que la mousse formée par l'ébullition puisse s'y étendre sans déborder; ces chaudières sont d'ailleurs étagées, afin que le liquide descende de l'une dans l'autre, comme l'indique la figure 6 *bis*, planche X, et que la flamme du même foyer puisse les parcourir successivement.

Le liquide sirupeux, marquant 25°, ainsi obtenu, est versé dans un réservoir où la précipitation du sulfate de chaux, en partie faite dans les chaudières, se complète; le liquide brun éclairci est alors versé dans un four à réverbère, comme les so-

(*) On emploie pour cette saturation 5 à 15 d'acide sulfurique, de façon à ce qu'il y ait un excès d'acide de 2 pour 1000 de mélasse.

Digitized by Google

lutions de soude (page 311) (*); après une évaporation que l'on active en agitant le liquide, les substances organiques s'enflamment, et la chaleur de leur combustion sert à l'évaporation dans les chaudières à la suite du four. On doit faciliter et régulariser l'incinération en évitant qu'elle ne soit poussée trop loin, car la masse éprouverait une fusion ignée qui la rendrait compacte après le refroidissement et difficile à lessiver; d'ailleurs il se produirait des sulfures par la réaction du charbon sur les sulfates. On reconnaît que le terme convenable de l'incinération est atteint dès que la matière charbonneuse, mise dans l'eau, donne une solution qui, filtrée, est incolore. Le résidu charbonneux tiré dans des étouffoirs représente les 0,2 du poids du liquide à 25° et titre environ 50° à l'alcalimètre; il contient des carbonates de potasse et de soude (provenant soit de la décomposition par la chaux, soit de l'incinération des sels végétaux, acétates, lactates, sucrates, etc., de ces bases), du chlorure de potassium et du sulfate de potasse; refroidi, on le lessive dans des filtres en tôle ayant 50 centimètres de profondeur; on remplit aux 0,8 ces filtres, on arrose de façon à couvrir d'eau le salin brut. Au bout de 12 heures, on soutire le liquide qu'on remplace par de l'eau; la solution est immédiatement reportée sur un deuxième filtre semblable, également chargé de salin: au moyen de cinq filtres, on peut effectuer un lessivage méthodique qui donne les premières solutions marquant 40° à l'aréomètre Baumé; ces solutions sont mises à part.

Le marc ou résidu, épuisé toujours méthodiquement avec de l'eau, donne une deuxième série de solutions marquant de 39 à 13, en moyenne 25 à 27°.

L'épuisement continue et produit une troisième série de solutions marquant de 12° à 1°; ces dernières servent, au lieu d'eau, pour arroser du salin brut et fournir de nouvelles solutions à 40°, etc.

On n'a donc à traiter que la première et la deuxième solution; la première, marquant 40°, est rapprochée dans des chaudières plates en tôle jusqu'à 45° (**); on l'entrepose alors dans un cris-

(*) Le four doit offrir une capacité plus grande à surface égale, c'est-à-dire être plus profond (33c au lieu de 20) et surmonté d'une voûte plus haute (de 1m au-dessus de la sole), afin de contenir la matière qui se boursoufle et devient très-volumineuse au commencement de la calcination.

(**) Il convient d'employer des chaudières dont le fond, d'une seule pièce,

Digitized by Google

tallisoir où se forme une abondante cristallisation de chlorure de potassium; l'eau mère est reportée à la chaudière et rapprochée par une nouvelle ébullition jusqu'à 50°; entreposée de nouveau dans un cristallisoir, elle fournit, en 2 ou 3 jours, par le refroidissement et le repos, une cristallisation d'un carbonate double de potasse et de soude ($KO,CO^2 + NaO,CO^2 + 12HO$), entraînant un excès de carbonate de potasse (KO,CO^2). L'eau mère décantée est très-riche en carbonate de potasse; on la rapproche jusqu'à siccité dans des chaudières plates (analogues à celles indiquées par la figure 6, planche X) en l'agitant sans cesse avec un ringard, la matière solide est enfin calcinée, granulée et blanchie, dans un four à réverbère et avec les soins indiqués page 307; on en obtient un salin épuré blanc comparable aux plus belles potasses commerciales (*voy.* le tableau page 421).

Le chlorure de potassium, premier sel extrait des solutions, est lavé à courte eau, égoutté, puis séché et vendu ou converti soit en sulfate de potasse par l'acide sulfurique, soit en azotate de potasse et chlorure de sodium par l'azotate de soude, soit en chlorate de potasse par le chlorate de chaux.

Les eaux de lavage servent à commencer l'épuration d'un semblable chlorure, elles sont ensuite réunies aux solutions à 40°.

Le carbonate double de potasse et de soude, redissous dans l'eau à chaud et mis à cristalliser, donne un carbonate double moins riche en carbonate de potasse et que l'on porte à l'ébullition dans une chaudière; il se fond d'abord, laisse précipiter du carbonate de soude et donne une eau mère chargée de carbonate de potasse; cette eau mère et celle de la cristallisation précédente s'ajoutent aux solutions à 50°, qui doivent être concentrées à siccité, puis calcinées, comme il est dit ci-dessus, pour donner le salin de potasse épuré (*).

Le carbonate de soude précipité, représentant un carbonate à 1 équivalent d'eau, est séché plus ou moins, puis livré au commerce (*voy.* dans le tableau ci-contre sa composition).

Quant aux deuxièmes lessives marquant 25 à 27°, on les éva-

---

ne présente pas de clouures, afin qu'on puisse détacher à l'aide d'un ringard les incrustations qui se forment pendant l'évaporation.

(*) On peut simplifier l'opération en évitant de faire cristalliser le carbonate double de potasse et de soude : on précipite alors directement par l'ébullition le carbonate de soude que l'on enlève à la drague ou à l'aide d'une capsule suspendue dans la chaudière (*voy.* p. 491 et fig. 131), puis on fait évaporer à siccité l'eau mère qui donne directement ainsi le salin de potasse.

Digitized by Google

pore à 40°; près de ce terme elles laissent précipiter du sulfate de potasse (vendable après un simple lavage); on les entrepose dans un cristallisoir où elles donnent une cristallisation de chlorure de potassium à traiter comme il est dit ci-dessus; l'eau mère surnageant ces cristaux est reportée dans la chaudière; rapprochée à 45° et mise en cristallisation, elle fournit une nouvelle quantité de chlorure de potassium; le liquide est alors rapproché jusqu'à 50° et mis à cristalliser (ou directement débarrassé du carbonate de soude par précipitation en évaporant à chaud); parvenu à ce terme, il donne par les procédés ci-dessus les mêmes produits (carbonate de potasse et carbonate de soude) que la première eau mère à 50°.

6. Caractères et composition des potasses commerciales.

Les potasses les moins estimées sont grisâtres. Cette nuance est due à certains acides organiques bruns, unis à la potasse et désignés sous la dénomination vague d'*acide ulmique*, que la calcination bien dirigée aurait pu faire brûler et détruire, si l'on eût évité la fusion de la matière.

Les potasses blanches, avec quelques reflets bleuâtres, qui sont recherchées, doivent ces nuances variables à du manganate de potasse provenant des matériaux puisés dans le sol; tandis que, comme nous l'avons dit, les potasses rouges sont colorées par le sesquioxyde de fer.

Aucune potasse commerciale ne présente l'alcali caustique ou carbonaté à l'état pur; toutes contiennent plusieurs sels, et même de la soude.

Voici les résultats de quelques analyses, dans lesquels on a représenté la potasse et la soude par leurs équivalents en carbonates : c'était le moyen de comparer les proportions, variables d'ailleurs, des sels étrangers, même pour la potasse d'Amérique rouge qui renferme l'alcali, en grande partie, à l'état caustique.

Digitized by Google

COMPOSITION EN CENTIÈMES DES POTASSES COMMERCIALES (*).

	TOSCANE.	RUSSIE.	AMÉRIQUE rouge.	AMÉRIQUE perlasse.	VOSGES.	SALIN DES MÉLASSES. Potasse épurée.	SALIN DES MÉLASSES. Soude extraite.
Sulfate de potasse.....	13,47	14,11	15,32	14,38	38,84	1,197	0,896
Chlorure de potassium.....	0,95	2,09	8,15	3,64	9,16	4,160	10,400
Carbonates { de potasse.....	74,10	69,61	68,04	71,38	38,63	76,440	7,410
Carbonates { de soude.....	3,00	3,09	5,85	2,31	4,17	16,330	59,000
Eau hygroscopique.....	7,28	8,82	»	4,56	5,34	0,600	21,400
Substances insolubles et perte.	1,20	2,28	2,64	2,73	3,80	1,149	0,894
Degrés alcalimétriques.....	56°	53,1	55	54,4	31,6	69,3	59,5

7. Épuration des potasses.

On peut aisément séparer des potasses, non épurées, la plus grande partie du sulfate qu'elles contiennent : il suffit de les dissoudre avec le moins d'eau possible. Le sulfate, beaucoup moins soluble que le carbonate, reste indissous pour la plus grande partie; on le délaye plusieurs fois avec de l'eau, qui se charge de la solution alcaline interposée, et sert à dissoudre une nouvelle quantité de potasse. Le sulfate, lavé et séché, se paye un prix égal, à peu près, à la moitié du prix de la potasse même; et comme dans la plupart des applications de celle-ci le sulfate n'aurait pas d'effet utile, mieux vaut l'extraire, afin de le vendre à part ou de l'employer aux usages auxquels il est propre, notamment pour la fabrication de l'alun, du salpêtre ou même de la potasse d'après le procédé Leblanc.

Le chlorure de potassium, peu soluble dans un liquide saturé de carbonate de potasse, peut aussi être éliminé en grande partie, par le même procédé, et servir aux mêmes applications.

(*) On trouvera dans les *Mémoires de la Société d'agriculture de Valenciennes, pour* 1845, un mémoire très-intéressant sur les essais des soudes et potasses, par M. Pésier, et un ingénieux moyen pour déterminer les proportions de soude dans une potasse naturelle ou falsifiée, en constatant la densité que donne la soude transformée en sulfate, à une solution saturée de sulfate de potasse; c'est au moyen de son natromètre que M. Pésier a déterminé les quantités de soude contenues dans les potasses commerciales, dont nous indiquons d'ailleurs la composition d'après cet habile chimiste. Il a rencontré des potasses de salin de mélasse, marquant 70° et assez bien épurées, dans l'établissement de MM. Hamoir Duquesne Semal et Cie, pour ne contenir que 8 centièmes 1/2 de carbonate de soude.

Digitized by Google

Les solutions obtenues à 45° par cette épuration doivent être évaporées dans des chaudières graduellement moins profondes, disposées comme l'indiquent les figures 115 et 116.

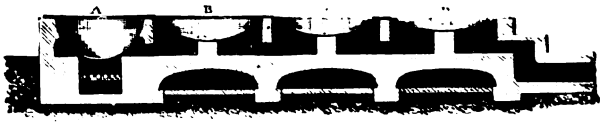


Fig. 115.

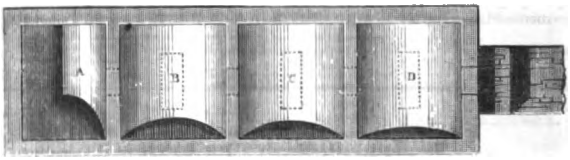


Fig. 116.

C'est dans la chaudière plus profonde A, chauffée directement, qu'on met le liquide (sauf pour commencer l'opération, les quatre chaudières recevant alors la même solution); à mesure que l'évaporation réduit le volume, on remplit la chaudière A avec la solution, et les autres chaudières avec les solutions déjà rapprochées dans chaque chaudière précédente : de cette manière, à mesure que la solution se concentre davantage et retient l'eau plus énergiquement, elle se trouve portée dans un vase plus plat où l'agitation est plus facilement effectuée à l'aide d'un ringard, et la colonne de liquide étant moindre au-dessus du fond on est moins exposé à laisser se former des incrustations salines qui s'opposeraient au passage de la chaleur et pourraient occasionner des projections de liquide lors de la rupture de ces incrustations. C'est effectivement dans la dernière chaudière D, la plus plate, que la dessiccation s'achève.

La potasse carbonatée, économiquement épurée par ce moyen, est employée dans la fabrication du cristal et dans quelques autres applications exigeant du carbonate plus pur que la potasse du commerce. On peut s'en servir pour préparer la *potasse à la chaux* ou *à l'alcool*, obtenue caustique et plus pure encore en opérant ainsi :

On fait dissoudre le carbonate dans 5 fois son poids d'eau et l'on y ajoute 1 équivalent et $\frac{1}{2}$ de chaux, éteinte préalablement par 10 fois son poids d'eau chaude. Le mélange est tenu en ébullition légère dans une chaudière en fonte ou en argent, couverte,

Digitized by Google

afin que la vapeur se condense et retombe dans la chaudière; au bout d'une heure, on laisse le liquide s'éclaircir par le repos, puis on le décante et on le fait évaporer rapidement jusqu'à ce que la température s'élève au rouge sombre : alors il ne reste plus que 1 équivalent d'eau combiné avec la potasse; la matière coulée sur une plaque d'argent doit être promptement renfermée dans des vases en verre vert ou en grès hermétiquement fermés. Elle retient encore des traces de carbonate, sulfate, silicate de potasse, et du chlorure de potassium; on peut la purifier en la dissolvant dans l'alcool pur à chaud; il se dépose des cristaux de sulfate de potasse, du chlorure de potassium, et la potasse reste à l'état sirupeux; ce liquide, surnageant, évaporé, donne la potasse sensiblement pure (*).

J'ai cru devoir présenter dans un tableau synoptique (*voy.* page suivante) les principales applications des soudes et des potasses en distinguant dans les deux premières colonnes celles de ces applications qui conviennent plus particulièrement ou exclusivement à chacune des bases libres ou combinées, et réunissant dans une troisième colonne les applications communes à toutes deux.

J'ai compris dans les usages des sels de potasse la fabrication du salpêtre; cette fabrication peut être réalisée de deux manières : soit en décomposant le chlorure de potassium par l'azotate de soude, on obtient ainsi du chlorure de sodium facile à recueillir en le faisant précipiter par l'ébullition et de l'azotate de potasse (salpêtre) qui cristallise par refroidissement du liquide. C'est un des procédés les plus usuels, et devenu très-économique depuis la découverte des usines de Stasffurt (*voy.* page 363). Un autre moyen consiste à traiter de même l'azotate de soude par le carbonate de potasse; ce procédé, en général moins économique, a cependant permis dans une circonstance particulière de fabriquer en Allemagne une partie notable du salpêtre qui manquait aux Russes lors de la dernière guerre de Crimée.

(*) La potasse caustique en plaques que l'on se procure chez les fabricants de produits chimiques contient presque toujours un composé plombeux (plombite de potasse) résultant de l'action de l'air et de la base alcaline sur les vases en plomb dans lesquels une partie de l'évaporation s'effectue.

Digitized by Google

8. Principales applications des soudes et des potasses.

USAGES SPÉCIAUX DES SOUDES.	USAGES SPÉCIAUX DES POTASSES.	USAGES COMMUNS AUX SOUDES ET AUX POTASSES.
Fabrication du sodium.	Fabrication du potassium.	Verreries (avec mélange des deux alcalis).
Fabrication du carbonate cristallisé, du carbonate sec et du bicarbonate de soude.	Verrerie façon de Bohême.	Chlorures désinfectants (ou hypochlorites).
Fabrication des borax (borates de soude : prismatique, octaédrique et fondu).	Cristal.	Blanchiment des toiles (la réunion des deux alcalis paraît utile pour le blanchiment des toiles à voiles. *Voy.* le § *Cellulose*, 2e volume).
Préparation des tartrates, phosphates, sulfites et divers sels de soude.	Salpêtre et poudre.	Affinage de la batiste.
Fabrication de l'aluminate de soude et de l'alumine soluble dans l'acide acétique.	Alun.	Essais des tissus { fil, coton, soie, laine.
Préparation des laques et teintures.	Chlorate de potasse.	Eau seconde (solution de potasse ou de soude caustique pour enlever les vieilles peintures).
Fabrication de la gobeleterie et des verres à vitre.	*Prussiate* de potasse.	Dégraissage des laines.
Fabrication des glaces, des bouteilles et cloches de jardin.	Pierre à cautères.	Épuration des eaux séléniteuses.
Fabrication des savons durs.	Savons mous.	Cendres dans l'amendement des terres (**).
Fabrication des savons résineux.	Chamoisage des peaux.	Conservation de menus objets en fer (***).
Fabrication de la soude, de la lessive caustique et des potasses factices.	Préparation des cordes harmoniques.	Essais acidimétriques.
	Silicate de potasse (*).	
	Dessiccations, analyse pour déterminer l'azote.	

Nous devons dire que la soude tend chaque jour à remplacer plus complétement la potasse, dans les usages restés communs aux deux alcalis, cette substitution offrant en France comme en Angleterre une économie notable, égale souvent à la moitié du prix total de la potasse.

(*) Voir à l'article VERRERIE la préparation et les applications nouvelles de ce silicate soluble.

(**) Dans la plupart des cultures de l'intérieur des terres et pour la production des grains, les cendres dans lesquelles la potasse domine sont préférables; il n'y a guère que les plantes des bords de la mer (*voy.* plus haut, *Soudes naturelles*) qui puissent végéter avantageusement sous l'influence des sels de soude en certaines proportions.

(***) La propriété que j'ai découverte dans les solutions de soudes et de potasses de s'opposer à l'action de l'oxygène libre dans l'eau, sur le fer, a pu être appliquée pour conserver divers objets en fer, fonte, acier. Il suffit de quelques millièmes de ces alcalis caustiques dans l'eau; au-dessous de ces doses, et si les alcalis se carbonatent, l'oxydation peut avoir lieu, mais seulement dans quelques points, où soit des solutions de continuité, soit des matières étrangères, oxydes ou alliages favorisent des courants électriques ainsi que ces oxydations locales; l'eau aérée et rendue alcaline par 0,001 de carbonate de potasse légèrement salée (par 0,005 de sel marin) hâte tellement les réactions, que sur le fer et la fonte plongés dans ce liquide, on peut voir en moins d'une minute des petits tubercules de protoxyde de fer commencer à se former, puis passer très-graduellement en augmentant de volume (dans les parties qui s'éloignent du métal) à l'état d'oxydation ultime (sesquioxyde de fer).

Digitized by Google

ESSAIS ALCALIMÉTRIQUES.

1. HISTORIQUE ET INFLUENCE SUR LE PERFECTIONNEMENT DES ARTS CHIMIQUES. — 2. MÉTHODE DE DESCROIZILLES. — 3. MÉTHODE PERFECTIONNÉE PAR GAY-LUSSAC. — 4. ESSAIS ALCALIMÉTRIQUES DES SULFATES. — 5. ESSAIS ACIDIMÉTRIQUES. — 6. ESSAIS DES SELS DE SOUDE CAUSTIQUES.

1. Historique et influence sur le perfectionnement des arts chimiques.

Jusqu'à l'époque où Descroizilles indiqua les procédés alcalimétriques à la portée des manufacturiers, des négociants et des consommateurs, la fabrication, le commerce et les applications des alcalis étaient sans règles certaines: des erreurs nombreuses, souvent graves, avaient lieu relativement à la valeur et au dosage de ces agents si utiles à l'industrie et à l'économie domestique. Le nouveau moyen pratique d'essai fut donc un véritable service rendu aux arts industriels. Chaque jour l'importance de la méthode de Descroizilles apparaît plus grande, surtout depuis que Gay-Lussac, perfectionnant cette méthode, l'a étendue aux essais des sulfates, des hypochlorites de chaux, de soude, de potasse, des alliages d'argent, etc.; depuis qu'enfin M. Pelouze et plusieurs autres savants chimistes ont doté l'industrie de moyens d'essais fondés sur le même principe et applicables à la détermination de la valeur des divers produits (*).

2. Méthode de Descroizilles.

La méthode d'essai alcalimétrique de Descroizilles repose sur la saturation de la base (soude ou potasse) par l'acide sulfurique étendu, dont le volume employé (très-facile à connaître, puisqu'il est contenu dans un tube dont la capacité est divisée en centièmes par une graduation) indique directement le poids. On comprend que plus l'alcali exige d'acide pour être saturé, plus il est riche. Descroizilles employait 5 grammes de soude, dissoute dans un dé-

(*) Home, Richter et Berthollet avaient employé les acides pour indiquer la quantité des alcalis. Vauquelin a donné de la précision à ce moyen d'essai, qui cependant n'était pas à la portée des commerçants, car il reposait sur les pesées difficiles de liquides dont la pureté était parfois incertaine.

Digitized by Google

cilitre d'eau; il saturait cette quantité avec le volume suffisant d'acide contenu dans une burette ou tube gradué, dont la capacité égale à 50 centimètres cubes ou millilitres, divisée en 100 parties ou degrés, renfermait une solution aqueuse de 5 grammes d'acide sulfurique concentré (*).

Si l'on employait tout le liquide de la burette, il était évident que les 5 grammes de soude avaient été saturés par 5 grammes d'acide sulfurique concentré. Le carbonate de soude sec donne à peu près ce résultat : ainsi chaque centième (ou degré de la burette) d'acide, employé pour saturer 5 grammes d'une soude, représente un centième de carbonate de soude. Les soudes brutes saturant de 25 à 40 degrés peuvent donc être considérées comme renfermant 25 à 40 pour 100 de carbonate de soude pur. Mais les résultats n'ont plus de signification directe s'il s'agit de soude caustique ou, à plus forte raison, de potasse caustique ou carbonatée; les degrés ne sont plus alors que des termes de comparaison et indiquent seulement le nombre de centièmes d'acide sulfurique que l'alcali peut saturer : on sait dans quelle proportion la potasse ou la soude qui exige le plus d'acide est plus riche.

3. Méthode de Descroizilles perfectionnée par Gay-Lussac.

Cette méthode donne directement les centièmes de la soude pure ou de la potasse pure contenue dans les produits caustiques ou carbonatés. Pour obtenir ce résultat, il suffit d'opérer, non plus sur un poids de l'alcali égal à celui de l'alcali concentré contenu dans les 50 centimètres cubes de la burette, mais sur un poids tel, que si la potasse ou la soude était pure, l'acide des 100 divisions de la burette serait employé à la saturer; c'est donc le poids de l'alcali pur équivalent à celui de 5^{gr} d'acide. Le poids adopté par Gay-Lussac est de $3^{gr},16$ pour la soude, et de $4^{gr},816$ pour la potasse (**).

(*) Voici comment on prépare cette liqueur d'épreuve qui s'applique également à la méthode de Gay-Lussac : dans un flacon A, fig. 127, page 453, contenant un litre jusqu'au trait a', on verse de l'eau environ un demi-litre, on ajoute ensuite, en agitant le liquide, 100 grammes (ou 54^{cc}) d'acide sulfurique concentré, on remplit le flacon jusqu'en a', on agite, puis on laisse refroidir à $+ 15^{0}$ le mélange : alors on rétablit avec de l'eau (complétant un litre) le niveau qui s'était abaissé.

(**) Les nouveaux poids équivalents de 387,5 pour la soude au lieu de 387,2 et de 587,5 pour la potasse au lieu de 590 apporteraient de très-légères modifications aux résultats, faciles d'ailleurs à calculer sur ces bases.

Digitized by Google

Afin d'opérer sur un échantillon plus volumineux, on pèse 10 fois la quantité de l'un ou de l'autre alcali, c'est-à-dire 31gr,6 de soude, ou 48gr,16 de potasse; on fait dissoudre dans l'eau, ajoutée successivement et décantée, en broyant, à l'aide d'un mortier, jusqu'à ce que tout soit divisé et la matière soluble dissoute; le volume total étant alors égal à un demi-litre ou 500c.c, on agite, puis on laisse déposer ou l'on filtre. On prend avec une pipette, contenant 50c.c à un trait marqué, ce volume du liquide clair, et l'on a ainsi le dixième, sensiblement, de la partie soluble, de chaque échantillon pesé. Ces 50c.c (ou 1 demi-décilitre) exigeraient donc les 50c.c ou les 100 divisions d'acide étendu pour être saturés, si l'alcali était pur; ils n'exigeraient que moitié ou 50 divisions de la burette, si l'alcali ne contenait que la moitié de son poids de soude ou de potasse pures. Par conséquent, chaque degré ou chaque centième de la burette à acide donne directement l'indication des centièmes de soude ou de potasse contenus dans l'échantillon essayé (*).

Le terme de la saturation se reconnaît facilement en ajoutant dans les 50c.c de solution alcaline deux ou trois gouttes d'une teinture de tournesol, et en versant de l'acide avec la burette jusqu'à ce que la nuance, de bleue qu'elle était, commence à devenir rouge vif, sans s'arrêter à la teinte violette faible que donne l'acide carbonique lorsqu'on sature des carbonates.

Afin de s'assurer que la teinte indique un très-léger excès d'acide sulfurique, on pose vers la fin de la saturation une goutte du liquide sur du papier à lettre, teint légèrement en bleu par le tournesol : la nuance rougeâtre doit être à peine visible sous la goutte. On ajoute alors dans le vase à saturation de l'acide par quart de degré, et l'on s'arrête dès que la nuance rouge bien prononcée persiste sur le papier. Deux gouttes représentent un quart de degré. Si l'on avait dépassé le terme en ajoutant par deux gouttes, il conviendrait de retrancher autant de quarts de degré qu'il resterait sur le papier de marques rouges persistantes (**).

(*) Il faut opérer à + 15°, température à laquelle la liqueur acide a été préparée; rien n'est plus facile : on ajoute à un seau d'eau de puits marquant en toute saison 11 à 13° assez d'eau chaude pour élever la température à + 15, et l'on y plonge pendant 15 minutes la burette contenant l'acide d'essai qui doit alors affleurer le zéro de l'échelle.

(**) Les méthodes Descroizilles et Gay-Lussac étant encore en usage, il convient d'indiquer celle des deux sur laquelle on veut fonder chacune des transactions commerciales.

Digitized by Google

4. Essais alcalimétriques des sulfates.

Les sulfates de potasse et de soude ayant une valeur proportionnée à la quantité de base qu'ils renferment, c'est cette quantité que l'on a intérêt à connaître. On prend donc de chaque sulfate un poids tel qu'il représente le poids de potasse ou de soude pure qui saturerait les 5 grammes d'acide sulfurique contenus dans les $50^{c.c}$ ou 100 divisions de la burette, ou mieux 10 fois plus, c'est-à-dire 48,16 grammes de sulfate de potasse, ou 31,6 grammes de sulfate de soude, que l'on fait dissoudre dans l'eau en quantité suffisante pour compléter $500^{c.c}$ de solution; puis on prend avec la pipette un dixième de cette solution ou $50^{c.c}$.

Pour faire la saturation, on ne peut employer l'acide sulfurique, qui ne décompose pas les sulfates : on se sert d'une solution de chlorure de baryum qui représente exactement la liqueur d'épreuve à l'acide sulfurique, puisqu'elle exigerait, pour être décomposée entièrement et former du sulfate de baryte insoluble, un volume égal au sien de cette liqueur acide d'épreuve.

C'est même ainsi que l'on prépare la solution de chlorure de baryum (*); elle représente donc pour $50^{c.c}$ ou 100 divisions, une liqueur d'épreuve équivalente à 5 grammes d'acide sulfurique concentré, ou à $4^{gr},816$ de potasse, ou à $3^{gr},16$ de soude pure. Chaque centième ou degré qu'on emploie indique un centième de l'une de ces bases dans l'échantillon du sulfate de l'une d'elles.

La saturation s'effectue en versant avec la burette la liqueur barytique dans les $50^{c.c}$ de solution de sulfate, et la saturation est à son terme lorsque l'addition de deux gouttes ne produit plus de précipité.

Il vaut mieux opérer à chaud qu'à froid, afin que le dépôt de sulfate de baryte se fasse plus vite. On peut, d'ailleurs, hâter l'essai en filtrant, lorsque le liquide est trop fortement troublé ou opaque pour qu'on aperçoive la production d'un nouveau précipité; on continue de verser jusqu'à saturation dans le liquide éclairci par le filtre; on verse ensuite tout le mélange sur le même filtre, et l'on s'assure qu'une goutte de chlorure de ba-

(*) A moins qu'on ne préfère dissoudre $248^{gr},435$ de chlorure de baryum cristallisé pur dans la quantité d'eau nécessaire pour former avec ce sel le volume d'un litre : cette solution sera équivalente à un litre de liqueur acide contenant 100^{gr} d'acide sulfurique concentré.

Digitized by Google

ryum ne produit plus de précipité dans la solution limpide filtrée.

Il est convenable alors de faire un deuxième essai en prenant une deuxième fois avec la pipette une dose de 50$^{c.c}$ de la solution du sulfate; on y verse tout d'un coup, à 2 centièmes près, la quantité de liqueur d'épreuve que l'on a reconnue nécessaire à la saturation; on filtre, et l'on n'a plus qu'à compléter ce qui manque, c'est-à-dire 1 ou 2 degrés au plus. L'opération est donc, cette fois, prompte et facile.

Si les sulfates étaient acides, c'est-à-dire contenaient plus ou moins de bisulfate, on s'en assurerait en saturant l'excès d'acide avec une solution alcaline (de soude, potasse ou carbonate de ces bases) rendue équivalente à la liqueur d'épreuve acide (c'est-à-dire saturant un volume égal au sien de cette liqueur), et l'on déduirait de l'essai par le chlorure barytique le nombre de degrés trouvés par la saturation avec la liqueur alcaline, car ils seraient dus à l'acide en excès et ne représenteraient aucune quantité de base ou de sulfate neutre. La liqueur d'épreuve alcaline peut se faire en dissolvant 141^{gr},12 de carbonate de potasse séché à la température rouge naissant, avant d'être pesé, dans la quantité d'eau complétant 1 litre de la solution.

5. Essais acidimétriques.

On comprend que cette dernière solution serve aux essais propres à faire connaître les quantités de différents acides purs (sulfurique, azotique, chlorhydrique) contenus dans les acides commerciaux : ce sont alors des *essais acidimétriques*.

Si l'on voulait éprouver ainsi la *force* des vinaigres ou de l'acide acétique, il vaudrait mieux composer la liqueur alcaline avec de la potasse ou de la soude caustique, afin d'éviter de chauffer pendant la saturation pour déplacer l'acide carbonique, ce qui ferait perdre alors une portion de l'acide acétique entraîné en vapeur.

6. Essais des sels de soude caustiques.

Les effets plus grands des soudes caustiques font attribuer plus de valeur aux soudes dont une partie de l'alcali est libre ou caustique, tandis que l'autre est combinée à l'acide carbonique, c'est-à-dire carbonatée : il convient donc de tenir compte des proportions de l'alcali dans les deux états. Il suffit pour cela de traiter

Digitized by Google

le sel de soude plus ou moins caustique par l'alcool à 36° (Cartier), qui dissout la soude caustique, laissant intact le carbonate : on recueille celui-ci sur un filtre, et on le lave par l'alcool. Toutes les solutions alcooliques réunies sont saturées par la liqueur acide d'épreuve ou acide sulfurique normal; on note le degré, puis on fait dissoudre dans l'eau le carbonate resté sur le filtre; on sature la solution aqueuse, puis on note le degré. On connaît donc alors le nombre de degrés ou de centièmes, en poids, de soude caustique par la saturation du liquide alcoolique; on a, d'un autre côté, le nombre de centièmes de soude carbonatée en saturant à son tour la solution aqueuse; enfin, ajoutant les deux nombres, la somme indique la richesse totale.

Ordinairement les sels dits *demi-caustiques* donnent 25 à 28 degrés caustiques, plus 50 à 56 degrés de carbonate; les *sels caustiques* saturent de 36 à 45 degrés caustiques, et de 36 à 45 degrés de carbonate : les premiers contiennent donc à l'état caustique environ le tiers et les seconds la moitié du poids de la solution alcaline totale.

Digitized by Google

ACIDE CARBONIQUE ET EAUX GAZEUSES ARTIFICIELLES.

1. CIRCONSTANCES NATURELLES DE LA PRODUCTION DE L'ACIDE CARBONIQUE. — 2. EAUX GAZEUSES ARTIFICIELLES. — 3. FABRICATION DE L'EAU DE SELTZ. — 4. MISE EN BOUTEILLES. — 5. PRIX DE REVIENT DU PRODUIT.

1. Circonstances naturelles de la production de l'acide carbonique.

L'acide carbonique est formé ou dégagé de ses combinaisons naturelles dans une foule de circonstances : la combustion des matières organiques et de certains produits de leurs altérations (bois, tourbes, lignites, houilles, etc.); la respiration des animaux, les phénomènes qui se passent dans les fermentations des liquides sucrés, des fumiers, des débris de matières animales et végétales, la germination des graines, le développement des fleurs, la végétation des champignons, les exhalations nocturnes des diverses plantes. Tous ces phénomènes donnent lieu à la combinaison entre 2 équivalents d'oxygène et 1 équivalent de carbone (200 + 75) qui constitue l'équivalent d'acide carbonique (275).

Un dégagement d'acide carbonique a lieu par la décomposition des carbonates ou bicarbonates de chaux, de magnésie, de fer, qui s'opère soit par le feu de nos foyers, soit par la chaleur des volcans ou des réactions souterraines (ou même par le contact et à la température de l'air, pour le carbonate de fer et le bicarbonate de chaux et de magnésie en solutions), soit par les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique, borique, etc. Plusieurs de ces causes développent les émanations gazeuses d'acide carbonique dominant dans certaines sources, existant dans toutes les eaux naturelles et dans plusieurs grottes; elles répandent dans l'atmosphère l'acide carbonique qui forme, en moyenne, 4 dix-millièmes du volume de l'air atmosphérique. Nous verrons plus loin comment, d'un autre côté, la végétation des parties vertes ou foliacées des plantes phanérogames limite, en le réduisant à l'état de carbone, l'acide carbonique de l'atmosphère.

L'acide carbonique de différentes origines s'applique à divers usages industriels, notamment à la préparation des *carbonates*

Digitized by Google

et *bicarbonates* que nous avons décrits, des *eaux minérales gazeuses*, du *blanc de céruse*, des *vins mousseux*, à la décomposition du sucrate de chaux dans l'extraction du sucre des betteraves, des hypochlorites dans le blanchiment, de la solution d'aluminate de soude pour en extraire l'alumine, etc.

2. Eaux gazeuses artificielles.

La préparation des eaux minérales gazeuses constitue une industrie importante, depuis que l'usage s'en est répandu parmi les populations ouvrières : circonstance heureuse, et dont on doit s'applaudir, puisqu'elle introduit l'habitude d'étendre le vin avec l'eau dite de Seltz, qui diminue les propriétés enivrantes, tout en donnant à la boisson une saveur piquante due à l'acide carbonique; tandis que l'eau simple rendrait la boisson trop fade pour qu'elle fût du goût des mêmes consommateurs.

L'eau gazeuse, dite eau de Seltz factice, ne diffère d'ailleurs de l'eau potable ordinaire que par une quantité d'acide carbonique qui représente environ 4 ou 5 fois le volume du liquide. La pression, équivalente à environ 4 atmosphères au delà de la pression ordinaire, retient le gaz tant que le bouchon reste solidement fixé; mais, dès qu'il cède à l'excès de la pression intérieure, une grande partie du gaz s'échappe en projetant le bouchon et entraînant une portion de l'eau; celle-ci reste plus ou moins gazeuse tant que dure le dégagement du gaz en excès sur un volume à peu près égal à celui du liquide. Ce terme arrive d'autant plus vite et la quantité réelle d'acide carbonique qui reste est d'autant moindre que la température ambiante est plus élevée.

On peut obtenir l'eau chargée de gaz au point convenable soit au moyen de l'appareil Briet (page 320), ou de l'appareil Greffier qui permet d'obtenir des quantités plus grandes, soit, lorsqu'on se propose d'opérer en grand et d'en livrer aux consommateurs des quantités plus considérables, à l'aide d'un appareil dont nous allons donner la description : c'est un de ceux qui fonctionnent le mieux.

3. Fabrication de l'eau de Seltz.

L'appareil se compose de deux parties, dont l'une a pour but la production et l'épuration du gaz; l'autre, sa dissolution et le soutirage de l'eau de Seltz.

Digitized by Google

Appareils de dégagement, d'épuration et de condensation.—La planche XI (fig. 1) indique l'ensemble et les détails de ces deux parties : la première, de A en E; la deuxième, de E en *n'*. A, vase en bois doublé de plomb intérieurement (*), dans lequel on verse l'acide sulfurique par une tubulure *a* que l'on bouche ensuite. Un tube en plomb *b* permet de faire couler à volonté par le robinet *b'* (ou dans quelques appareils à l'aide d'une soupape de fond mue par une tige verticale qui passe dans un stuffing-box et sort au-dessus du vase) l'acide dans le vase inférieur B; celui-ci communique par sa partie supérieure avec le haut du vase A, au moyen du tube, toujours ouvert, *aa*, qui établit l'égalité de pression entre ces deux capacités.

Le vase B en fonte, doublé de plomb, reçoit, par une tubulure *b''*, la craie ou carbonate de chaux délayé dans l'eau. Ce vase est muni d'un agitateur à manivelle extérieure qui met en mouvement la craie, l'empêche de se déposer et favorise l'action de l'acide sulfurique qui arrive graduellement par le tube *b*.

L'acide sulfurique décompose le carbonate de chaux, CaO,CO^2, forme du sulfate de chaux, CaO,SO^3, et met en liberté l'acide carbonique CO^2, qui se dégage et passe par le tube *cc* dans l'eau du laveur C, qu'il traverse en petites bulles.

Ce laveur est un baril ou cylindre en bois doublé de cuivre étamé, contenant de l'eau, destiné à retenir les matières étrangères qui pourraient être projetées; l'acide carbonique épuré passe par le tube *ddd* à double courbure, dans la cloche ou gazomètre E. A mesure que cette cloche s'emplit de gaz, elle s'élève; mais, suivant que la consommation du gaz acide carbonique par la deuxième partie de l'appareil la vide plus ou moins, elle s'abaisse, et l'on fait en conséquence couler plus ou moins vite l'acide sulfurique sur la craie.

Le gaz est aspiré du gazomètre E par une pompe E', mue à l'aide d'une manivelle F et de l'excentrique *h* : un volant (sorte de roue en fonte) F' entretient l'uniformité du mouvement. L'acide carbonique est ainsi dirigé par le deuxième tube à double courbure *ee* vers le robinet *p* qui le laisse passer dans la

(*) Dans les localités où l'acide chlorhydrique est à bas prix, on l'emploie (étendu d'eau pour éviter qu'il soit fumant) de préférence à l'acide sulfurique, et alors la doublure intérieure du vase destiné à contenir cet acide, la soupape et le tube, sont en gutta-percha, qui résiste parfaitement à l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, tandis que le plomb serait attaqué.

Digitized by Google

pompe E'; celle-ci la refoule par le tube à robinet *pp'* dans le vase condensateur H; la même pompe E' attire par une deuxième ouverture du robinet *p* et refoule simultanément dans le vase H l'eau qu'elle puise dans un baquet *f* par un tube *f'*; la clef du robinet *p*, suivant la position qu'on lui donne, laisse à l'eau et au gaz des passages égaux ou augmente l'un en diminuant l'autre: il en résulte qu'à volonté on ajoute plus ou moins d'acide carbonique dans l'eau. On emploie généralement l'eau potable des rivières ou des fleuves, que l'on doit rendre limpide en la laissant déposer dans deux bassins et en la faisant filtrer au travers de couches de sable ou gravier graduellement plus fin, avant de la diriger dans le vase condensateur.

La dissolution du gaz est favorisée par un agitateur à palettes *s,s,s* qui reçoit le mouvement en même temps que la pompe, et du même axe qui fait tourner la manivelle F, le pignon *s'* étant commandé par la roue d'engrenage à la suite de l'excentrique *h*.

Le degré de saturation ou l'excès de pression qui retient le gaz s'annonce au moyen des indications d'un tube manométrique *r* marquant, par l'ascension du mercure jusqu'aux traits numérotés 5, 6, 7, 8, 9 et 10, un nombre de 5 à 10 atmosphères. On tire ordinairement le liquide chargé à 6 atmosphères pour les bouteilles à bouchons et de 7 à 8 pour les *siphons*. Si la pression baissait pendant le tirage, on tournerait le robinet *p* de façon à augmenter l'aspiration du gaz; et si la pression venait à dépasser la limite, on tournerait dans le sens contraire, afin de faire affluer plus d'eau et moins de gaz.

On peut rendre l'absorption du gaz acide carbonique beaucoup plus facile (en été surtout) à l'aide d'un serpentin en étain plongé dans de l'eau de puits qui se renouvelle, et dans lequel circule l'eau potable filtrée, avant de se rendre dans le vase condensateur où se fait le mélange intime de cette eau avec le gaz par l'agitation mécanique.

4. Mise en bouteilles.

Le soutirage s'opère en introduisant successivement chaque bouteille *k* dans une enveloppe demi-cylindrique qui garantit l'ouvrier des éclats d'une rupture accidentelle. La bouteille est appuyée contre un disque en caoutchouc, dans le centre duquel un petit entonnoir vient effleurer les bords du goulot; un bouchon humecté et assoupli *l* est posé chaque fois dans une cavité *l'*,

Digitized by Google

au-dessus du conduit d'eau gazeuse. On ouvre alors le robinet *m*, l'eau s'écoule dans la bouteille, tandis que l'air sort par un robinet *n*, que l'on ouvre un instant à trois reprises.

Aussitôt qu'une bouteille est remplie jusqu'à la naissance du goulot, on ferme le robinet *m*, puis on appuie sur un levier qui presse le bouchon *l* : celui-ci se rétrécit en passant dans le petit entonnoir et entre sans difficulté dans le goulot, où il se gonfle et ferme hermétiquement le passage.

La bouteille est immédiatement retirée en laissant baisser la pédale N ; on la pose entre les deux branches courbées de fer *oo'* fixées sur un établi (fig. 2) où le bouchon est solidement maintenu à l'aide de la pression qu'exerce une pédale, pendant que l'on serre la ficelle qui doit le fixer.

Cet ustensile, fonctionnant ainsi sans interruption, peut suffire au remplissage de 3000 bouteilles par jour.

On obtient dans l'appareil que nous venons de décrire l'eau de Seltz un peu au-dessous du prix de l'eau gazeuse obtenue dans les appareils à pression spontanée (*) de Selligue, perfectionnés par MM. Barruel, Vernaut et M. Osouf.

M. Savaresse construit un appareil analogue à ceux-ci, mais dont toutes les pièces sont montées sur un seul bâti. On doit au même inventeur les bouteilles de grès, munies d'un siphon à robinet, qui évitent les inconvénients des bouchons en liége, et permettent de tirer l'eau par portions et sans laisser échapper le gaz.

M. Greffier, en modifiant encore l'appareil à pression spontanée, a pu substituer au carbonate de chaux le bicarbonate de soude, dont il est parvenu à ménager beaucoup les doses : son moyen très-ingénieux consiste à placer le sel dans un petit panier cylindrique en tôle criblée de trous (étamée ou plombée), ce panier est suspendu à une tige qui passe dans un stuffing-box, de sorte que l'on peut à volonté immerger le bicarbonate dans l'acide ou le retirer ; on peut mettre dans le vase à décomposition (en tôle doublée de plomb) une double dose d'acide étendu et dans le panier une double charge de bicarbonate, puis en relevant le panier et interceptant à volonté, par un robinet, le courant gazeux, on peut saturer deux quantités d'eau dans le vase à agi-

(*) Ce système utilise la force chimique de décomposition du carbonate par l'acide sulfurique étendu de 6 fois son poids d'eau pour obtenir directement le gaz sous la pression de 6 à 8 atmosphères.

Digitized by Google

tateur (pl. XI, fig. 1), avant de renouveler les doses d'acide et de bicarbonate de soude; l'acide carbonique ainsi obtenu est plus pur et exempt de l'odeur légèrement sulfurée que communique la craie. Il est vrai que la dépense se trouve accrue de la différence entre le prix du carbonate de chaux et du bicarbonate de soude. Ce qui n'empêche pas, pour de petites opérations où la main-d'œuvre et les frais de loyers ne se comptent pas, d'obtenir de l'eau de Seltz revenant à moins de 3 centimes la bouteille.

Les figures 117 et 118 ci-dessous indiquent une disposition de ces bouteilles dites vases *siphoïdes* ou *siphons*.

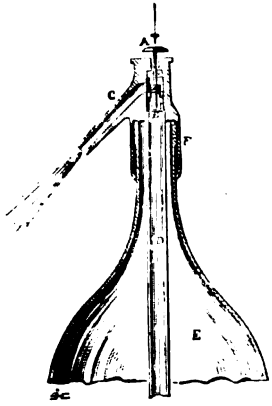


Fig. 117.

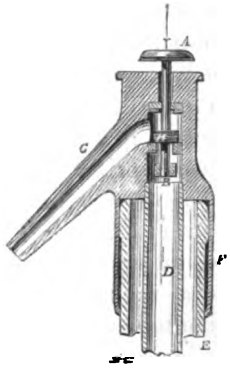


Fig. 118.

La figure 117 montre une partie de la bouteille, et la figure 118 seulement le goulot avec des dimensions plus grandes, afin de mieux faire voir les détails.

Les mêmes lettres indiquent les parties semblables : ACF, armature en étain surmontant la bouteille, mastiquée, et sertie autour de son goulot. Une cavité tubulaire B dans l'axe de la bouteille communique avec le tube D en verre ou en étain qui plonge jusqu'à 5 millimètres du fond.

Une soupape B au bout d'une tige A B, s'ouvrant du haut en bas, se trouve spontanément close par un ressort à hélice qui, s'appuyant au-dessus du siége de la soupape, pousse par son autre extrémité une rondelle soudée sur la tige verticale, et qui, relevant avec elle la soupape, concourt avec la pression intérieure (de 4 atmosphères) à tenir cette soupape fermée; mais dès qu'on appuie assez fort sur le bouton A pour vaincre la double résistance, la soupape descend et laisse autour de la tige un intervalle libre en communication avec le tube descendant; la pression interne fait aussitôt monter le liquide, qui s'écoule vivement par l'ajutage latéral C. Il est facile de diriger dans un verre le jet d'eau de Seltz, et d'arrêter l'émission du liquide en cessant de presser le bouton.

Digitized by Google

Un système analogue de fermeture des bouteilles à eau gazeuse est indiqué figure 119. L'armature en étain ADF porte un ajutage D traversé par un conduit communiquant d'un bout avec l'air extérieur et de l'autre avec l'intérieur de la bouteille, lorsque la soupape C cesse de presser sur son orifice inférieur. Cette pression habituelle est effectuée par un ressort en hélice B, qui, d'un bout s'appuyant contre le fond d'une cavité cylindrique, pousse de l'autre bout la tige BC qui porte la soupape C. Il suffit pour ouvrir celle-ci de presser le bouton A. Mais la bouteille étant posée debout, ce serait le gaz qui sortirait et non le liquide. On doit donc renverser la bouteille, le goulot en bas, et dans cette position, tenant de l'autre main un verre sous l'ajutage D, on presse avec le pouce le bouton A, et le jet d'eau gazeuse emplit immédiatement le verre. On cesse alors d'appuyer sur le bouton et la soupape se referme aussitôt.

Fig. 119.

L'emplissage de ces bouteilles est plus facile que si elles devaient être fermées par un bouchon en liége : la figure 120 montre comment on emplit le premier vase siphoïde (fig. 117 et 118) qui est ci-dessus décrit. Un établi A maintient à l'aide d'un support à colonne B le bout d'un tube F communiquant avec un vase chargé d'eau de Seltz, sous une pression de 7 à 8 atmosphères. Au delà du support se trouve un robinet C à 2 eaux. Ce robinet est terminé en bas par un tube un peu évasé, dans lequel s'engage à frottement doux l'ajutage recourbé et conique de la bouteille D. En appuyant sur le fond de cette bouteille au moyen de la pédale G, le bouton se trouve pressé, en sorte que la soupape est ouverte. Si l'on ouvre le robinet C, l'eau gazeuse s'introduit dans la bouteille par le tube plongeant jusque près du fond. Mais presque aussitôt l'air comprimé réagit avec une égale pression ; il faut dégager cet air : il suffit de tourner d'un quart de tour le robinet C, qui, fermant la communication avec le tube à eau de Seltz F, livre passage dans l'atmosphère aux gaz accumulés dans le fond D de la bouteille. En une seconde, l'excès de la plus grande partie de l'air comprimé est dégagé avec un sifflement caractéristique; on rétablit aussitôt la communication avec le tube F, et l'eau gazeuse se précipite de nouveau dans la bouteille, qui se trouve presque complétement remplie.

L'emplissage de la bouteille dont l'armature est représentée

Digitized by Google

figure 119 n'est pas plus difficile : la bouteille posée debout est pressée contre le robinet à eau gazeuse et un butoir au moyen d'une pédale faisant monter une tige terminée par un tampon conique (fig. 120). Le bouton A pressé tient la soupape C ouverte; l'eau s'introduit par l'ajutage D. On évalue l'air en tournant d'une manière convenable le robinet à 3 eaux; on rétablit aussitôt après la communication, et l'emplissage s'achève immédiatement.

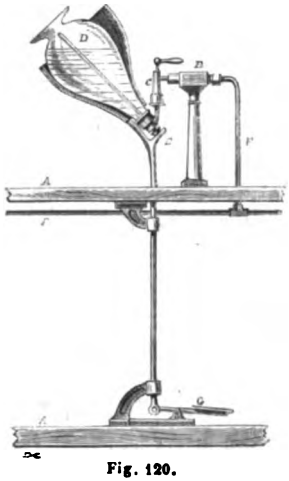


Fig. 120.

Dans les grandes fabriques d'eau de Seltz où l'on prépare en été de 15 000 à 45 000 bouteilles d'eau gazeuse par jour, l'embouteillage se pratique sur des établis (fig. 121) portant un nombre de supports plus ou moins considérable, disposés comme le support (fig. 120) et munis chacun d'une garde ou lame courbe de tôle ou cuivre, tournée vers l'opérateur et destinée à le garantir des projections d'éclats de verre en cas de rupture d'une bouteille. Il faut au reste rendre ces accidents aussi rares que possible, en essayant toutes les bouteilles sous une pression de 10 à 16 atmosphères, double de celle qu'elles doivent habituellement supporter. Le vase condensateur où l'eau et le gaz sont refoulés doit être essayé sous une pression de 20 atmosphères. Ces essais n'offrent eux-mêmes aucun danger, car on les effectue en comprimant de l'eau, qui a très-peu d'élasticité, dans les machines de M. Collardeau ou de M. Delaborde.

Ces établis doivent être garnis de plusieurs supports destinés à l'emplissage des bouteilles en verre à bouchons ordinaires G (fig. 121), surmontés d'une gaîne cylindrique et légèrement conique en bas, dans laquelle chaque bouchon assoupli dans l'eau s'engage, et pressé par le levier articulé vers l'orifice rétréci, en sort un peu étiré pour s'introduire facilement dans le goulot de la bouteille.

On assujettit ensuite le bouchon maintenu entre les crochets d'un étrier *oo'* (fig. 2, pl. XI), au moyen d'un fil de fer. Souvent on emploie un disque de fer-blanc que l'on interpose entre le fil de fer et le dessus du bouchon, afin de garantir

Digitized by Google

celui-ci des déchirures que la pression du fil de fer pourrait y produire.

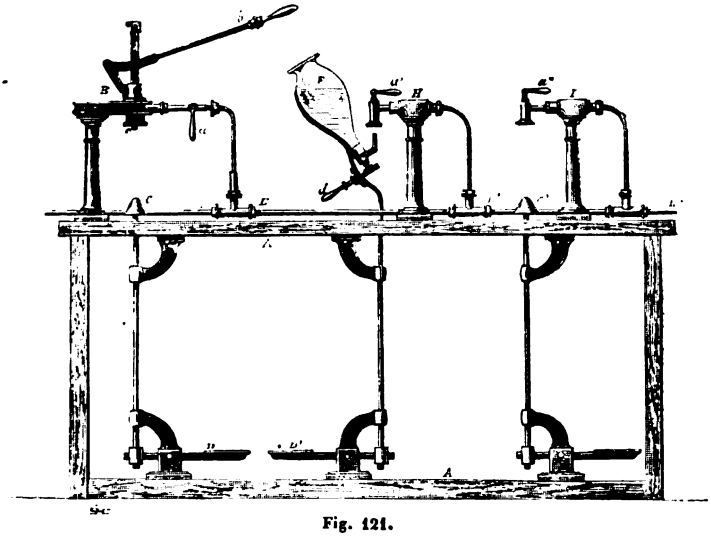


Fig. 121.

La monture H (fig. 121 ci-dessus) porte, comme dans la figure 120, le robinet et les dispositions applicables aux vases siphoïdes; la monture I est destinée aux vases (fig. 119).

En tout cas, il est bon que les ouvriers embouteilleurs soient munis de tabliers de cuir, de gants de peau et de masques en toile métallique, afin de les garantir contre le contact permanent de l'eau ainsi que contre les projections accidentelles des fragments de verre.

L'emplissage des *siphons* placés dans une position renversée (fig. 120) est plus facile et plus prompt, car il s'effectue directement et sans qu'on soit obligé d'introduire et de fixer un bouchon. Un ouvrier habile peut emplir 225 bouteilles à siphons par heure.

Si l'on ajoutait à l'eau commune, avant de la rendre gazeuse, 5 grammes de bicarbonate de soude par litre, on obtiendrait un liquide analogue à l'eau de Vichy qui renferme cette proportion de bicarbonate, mais qui est moins gazeuse, excepté lorsque, pour la rendre plus agréable, on la charge, après son refroidissement, de gaz acide carbonique, refroidi préalablement lui-même.

On peut rendre gazeuses diverses boissons, *sucrées* et aroma-

Digitized by Google

tisées, des limonades, des vins blancs clarifiés au tanin : il suffit d'introduire ces liquides au lieu d'eau dans le vase H (pl. XI); il est convenable, en ce cas, de faire doubler ce vase en étain fin ou mieux encore en argent. On peut aussi préparer des eaux de Seltz sucrées et des limonades gazeuses en introduisant d'abord dans les bouteilles (et dans les siphons au moyen d'une petite pompe) un ou deux décilitres de sirop de sucre ou de sirop de citron contenant 15 grammes d'acide citrique ou tartrique (*) par kilogramme de sucre. Ces sirops acidulés sont d'ailleurs facilement aromatisés avec de l'essence de citron ou mieux encore avec le zeste de ce fruit.

5. Prix de revient du produit.

Le compte de fabrication établi ci-dessous complétera les renseignements sur cette industrie :

DANS UNE FABRICATION JOURNALIÈRE DE 24 000 SIPHONS.

Acide sulfurique 1000k à 14f 0/0	140f
Craie lavée 1000 2f	20
Main-d'œuvre, loyers, intérêts, frais généraux, transports, casse des siphons, etc.	480
Dépense totale	640f

Produit : 24 000 siphons, coûtant 640 francs, chaque bouteille ou siphon (**) d'eau gazeuse, chargée à 5 ou 6 atmosphères, revient à 2 centimes $\frac{2}{3}$ ou 3 centimes au plus. On peut donc, en les livrant à 10 centimes la bouteille, réaliser un benéfice de 70 pour 100. Quant aux quantités d'acide et de craie indiquées dans ce calcul du prix de revient, il est facile de s'en rendre compte :

Admettons que les 24 000 bouteilles représentent une contenance totale de 20 000 litres, chargées sous une pression de 6 atmosphères, elles contiendront 120 000 litres d'acide carbonique pesant 237 kilogr. 20 ou près de 240 kilogr. (à la température de 0°); mais dans l'appareil la pression s'élève à 8, 9 ou 10 at-

(*) L'acide tartrique retient presque toujours un peu de l'acide sulfurique employé dans sa préparation, son acidité moins agréable laisse une certaine âcreté dans la gorge.

(**) Les *siphons* ou bouteilles siphoïdes sont aujourd'hui généralement adoptés. D'un emploi beaucoup plus commode pour les consommateurs, ces vases économisent la dépense des bouchons et environ la moitié des frais d'emplissage.

Digitized by Google

mosphères et représente au plus un poids de 244 kilogr. Or, un équivalent de carbonate de chaux (275+350) = 625 contenant 275 d'acide carbonique. Les 1000 kilogr. employés contiennent 440 kilogr. de cet acide, qui est mis en liberté par l'acide sulfurique; il reste donc un excès pour subvenir à toutes les déperditions, soit dans l'appareil, soit par l'embouteillage et la casse.

En supposant que la déperdition correspondît à l'emploi d'un dixième de plus en acide sulfurique et carbonate de chaux, elle occasionnerait une augmentation de dépense de 16 francs; le montant total deviendrait 656 francs, et le prix coûtant d'une bouteille 2 centimes 70, c'est-à-dire un peu moindre que 3 centimes.

Les eaux ou boissons gazeuses se vendent en gros à Paris, en rendant les vases, aux prix suivants :

Eau de Seltz simple en bouteilles ou siphons.....	10 à 15 c.
Limonades en bouteilles ou siphons.....	40 à 50
Grenadine (eau sucrée gazeuse).....	34 à 45

Digitized by Google

CHLORE ET HYPOCHLORITES DÉCOLORANTS ET DÉSINFECTANTS.

1. COMBINAISONS NATURELLES DU CHLORE. — 2. HISTORIQUE. — 3. PROPRIÉTÉS. — 4. EXTRACTION DU CHLORE ET PRÉPARATION DU CHLORURE OU HYPOCHLORITE DE CHAUX. — 5. PRÉPARATION DES CHLORURES OU HYPOCHLORITES DE SOUDE ET DE POTASSE. — 6. ESSAI DU CHLORE ET DES CHLORURES (HYPOCHLORITES). — 7. ESSAIS DES MANGANÈSES. — 8. PRINCIPALES APPLICATIONS DU CHLORE ET DES HYPOCHLORITES (CHLORURES DE CHAUX, DE SOUDE OU DE POTASSE). — 9. PRÉPARATION DU CHLORE SANS EMPLOYER LE BIOXYDE DE MANGANÈSE.

1. Combinaisons naturelles du chlore.

On ne rencontre le chlore dans la nature qu'à l'état de combinaisons : avec l'hydrogène, constituant l'acide chlorhydrique; avec le potassium dans la mer, les gisements de Stassfurt-Anhalt, les terres, les plantes et les animaux; avec le sodium dans les mêmes états naturels et en outre formant les vastes dépôts de sel gemme et plusieurs solutions ou eaux salées naturelles. Le chlorure de magnésium l'accompagne souvent dans diverses eaux qui renferment aussi des brômures et des iodures en faibles proportions; on rencontre le chlorhydrate d'ammoniaque dans les vapeurs des volcans, dans les gaz des houillères, dans les produits de la torréfaction des urines évaporées. On sait que le chlorure de calcium et plusieurs autres chlorures (de cuivre, d'argent, etc.) se rencontrent dans la nature.

2. Historique.

Le chlore fut découvert par Sheele, en 1774; sa nature était ignorée, lorsque Gay-Lussac et Thénard démontrèrent que, loin de constituer un *acide oxygéné*, le chlore a les propriétés d'un corps simple. Davy arriva, dix-huit mois plus tard, aux mêmes conclusions. Les importantes applications du chlore dans le blanchiment sont dues aux travaux de Berthollet. Guyton de Morveau appliqua ses propriétés désinfectantes. Tennant a substitué avantageusement, dans un grand nombre de circonstances, à la préparation du chlore la fabrication de l'hypochlorite de chaux (dont M. Balard fit depuis connaître la véritable composition).

Digitized by Google

Velter indiqua les conditions du maximum d'effet de ce composé dans le blanchiment des toiles. Labarraque a montré les avantages et popularisé l'emploi des hypochlorites alcalins de potasse et de soude pour la désinfection de divers ateliers. Plusieurs praticiens, et surtout Lisfranc, ont étendu ses applications en chirurgie (pansement des plaies, engelures, etc.).

On dut à Descroizilles, puis à Gay-Lussac les moyens d'essai adoptés par les manufacturiers pour apprécier la valeur des hypochlorites commerciaux.

3. Propriétés.

Le chlore, sec et pur, est gazeux aux températures essayées, jusqu'à 50° au-dessous de 0, sous la pression ordinaire; comprimé au point d'occuper seulement les 0,2 du volume qu'il présente à 0° et 76^{cc}, il se liquéfie; le liquide formé est jaune verdâtre, plus pesant que l'eau :: 1330 : 1000; la couleur jaune verdâtre du chlore, soit liquide, soit gazeux, lui a fait donner son nom (de χλωρός, jaune); son odeur et sa saveur, très-fortes et désagréables, peuvent prémunir contre le danger de le respirer en quantité notable, soit pur, soit hydraté.

Dans ce dernier état, le chlore devient concret, même à 2° au-dessus de zéro : il forme alors un composé contenant 10 équivalents d'eau (1125) pour 1 de chlore 443,20, ou 28,26 de chlore et 71,74 d'eau pour 100 de son poids. Ce composé offrirait des inconvénients assez graves s'il se solidifiait dans les tubes pendant sa préparation, que nous allons décrire; on doit donc éviter, en hiver, de laisser descendre la température des tubes qui conduisent le chlore, plus bas que + 6°. Mis en contact avec l'eau, le chlore s'y dissout, pour 100 d'eau : dans les proportions de 145 de gaz en volume à 0°; de 304 à la température de 8° centésimaux; de 237 à + 17° : de 160 à + 35° et de 109 à + 50°; de sorte que c'est à la température de + 8° que l'eau dissout et retient le maximum de chlore; c'est au-dessous de cette température que l'hydrate de chlore se forme. Le poids spécifique du chlore est égal à 2,44, ou près de 2 fois $\frac{1}{2}$ plus considérable que celui de l'air; on comprend donc que ce gaz se précipite vers le bas des caisses ou des chambres dans lesquelles on le dirige. Soit à l'état de liberté, soit engagé dans des combinaisons peu stables (avec l'eau ou l'oxygène et les bases, formant l'hydrate de chlore, l'acide hypochloreux, les hypochlorites), le chlore dé-

Digitized by Google

compose une foule de substances en s'emparant de l'hydrogène et laissant réagir l'oxygène à l'état naissant : c'est ainsi qu'il change la nature des matières colorées, putrides, etc., et qu'il les décolore ou les désinfecte ; le poids équivalent du chlore est de 443,20.

4. Extraction du chlore et préparation du chlorure ou hypochlorite de chaux.

Le procédé usité généralement pour l'extraction du chlore consiste à faire réagir 2 équivalents d'acide chlorhydrique du commerce ou 2 (HCl + 6HO) sur 1 équivalent de bioxyde de manganèse, MnO^2. Il se forme alors 1 équivalent de chlorure de manganèse, et l'oxygène de l'oxyde, s'unissant à l'hydrogène de l'acide, forme 2 équivalents d'eau : 1 équivalent de chlore, devenu libre, se dégage ; $MnO^2 + 2HCl = MnCl + 2HO + Cl$. Voici le tableau de cette réaction :

MATIÈRES PREMIÈRES.		PRODUIT ET RÉSIDUS.	
Bioxyde de manganèse, 1 équivalent :	$MnO^2 = 525$	Chlore, 1 équivalent,	= 443,20
Acide chlorhydrique, 2 équivalents :	$2HCl = 910,40$	Chlorure de manganèse, 1 équivalent,	= 768,20
Eau (dans l'acide commercial), 12 équivalents :	$12HO = 1350$	Eau, 14 équivalents,	= 1575
	2785,40		2785,40

La préparation du chlore, dans les fabriques où on l'emploie, gazeux ou liquide, n'exige pas d'autres matières premières que celles indiquées ci-dessus. Si l'acide chlorhydrique était trop cher, on pourrait remplacer 1 des 2 équivalents de cet acide par 1 équivalent d'acide sulfurique, alors il se formerait 1 équivalent de sulfate de manganèse ; mais on obtient alors un peu moins de produit décolorant, sans doute parce qu'il se dégage un peu d'oxygène. On peut aussi substituer aux 2 équivalents d'acide chlorhydrique 2 équivalents de sel marin et 4 équivalents d'acide sulfurique ; il se forme alors 2 équivalents de bisulfate de soude, 1 équivalent de chlorure de manganèse, et il se dégage 1 équivalent de chlore ; mais dans ce dernier cas on emploie un vase en fonte intérieurement doublé de plomb chauffé par une double

Digitized by Google

enveloppe de vapeur et muni d'un agitateur. Le produit gazeux est conduit par un tube qui plonge d'un centimètre dans une cuve munie d'un agitateur en bois, l'eau peut en dissoudre des quantités variables suivant sa température (*voy.* plus loin, page 353). Quelquefois, comme cela a lieu dans plusieurs papeteries, le gaz est reçu directement dans les chambres ou dans les caisses où doit s'opérer sa réaction sur les substances à blanchir; l'appareil producteur du chlore, dans ces deux cas, est le même, et c'est encore celui que l'on emploie lorsque la condensation du chlore est obtenue au moyen de sa réaction sur l'hydrate de chaux pulvérulent ou délayé dans l'eau.

Appareil producteur. — Cet appareil est dessiné de A en B (fig. 122).

Il se compose de deux bombonnes (quelquefois quatre) en grès,

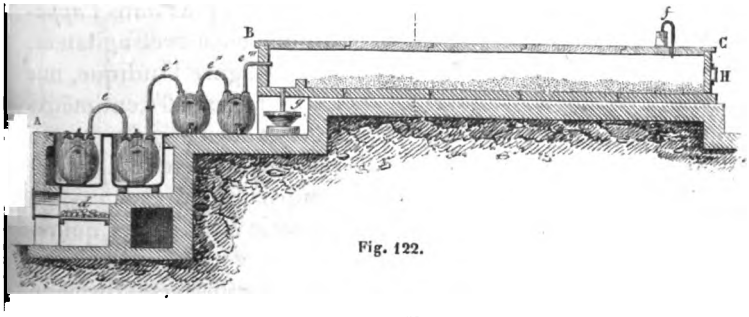


Fig. 122.

Fig. 125.

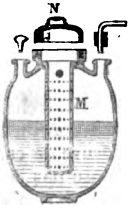


Fig. 123.

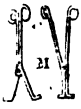


Fig. 124.

d'une capacité de 100 litres environ, posées chacune sur une brique dans une chaudière en fonte. Les quatre chaudières en fonte peuvent être disposées dans un seul fourneau carré à angles intérieurs arrondis, laissant un intervalle de 10 ou 12 centimètres entre ses parois internes et les parois externes des chaudières, de façon à ce que les produits de la combustion les enveloppent de toutes parts et les chauffent régulièrement. Ces chau-

Digitized by Google

dières sont chauffées par un foyer *d*, où l'on brûle de la tourbe, afin de les ménager (*).

Les bombonnes où doit s'opérer la réaction de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde de manganèse communiquent entre elles par un tube recourbé en plomb *e;* puis avec la suite de l'appareil par les tubes *e'*, *e''*, *e'''* (elles sont représentées par une coupe (fig. 123) dessinée sur une plus grande échelle); lorsqu'elles sont aux deux tiers remplies d'acide, on introduit par le large goulot un vase cylindrique M, offrant une multitude de trous d'un centimètre de diamètre, et deux autres trous plus larges à la partie supérieure, afin de l'enlever aisément à l'aide d'une tenaille M (fig. 124). Ce cylindre est rempli de bioxyde de manganèse en fragments. Dès qu'il est plongé dans l'acide, on ferme et on lute l'obturateur N, toutes les autres communications étant établies d'avance; le gaz, qui commence à se dégager, passe dans les bouteilles réfrigérantes de *e'* en *e''* (fig. 122), puis dans l'*appareil condensateur;* celui-ci peut être soit une cuve avec agitateur, contenant du lait de chaux, soit, comme la figure l'indique, une caisse BC, rectangulaire, ayant 1 mètre de large, 60 centimètres de haut et 4 mètres de long, formée de dalles en grès dur, en lave d'Auvergne enduite de mastic bitumineux, en schiste (ardoise épaisse) ou même en briques compactes; en tout cas, les joints peuvent être cimentés avec du mastic bitumineux qui résiste bien au chlore.

A la partie antérieure de la caisse, un autel transversal forme un petit caniveau où se réunissent, pour s'écouler par un trop-plein *g*, quelques produits liquides condensés, lorsque le dégagement est

(*) Les bombonnes sont quelquefois chauffées soit à 100° par la vapeur barbotant dans la chaudière, soit à 105 ou 108° par l'intermédiaire d'un bain-marie plus dense que l'eau (chlorure de calcium impur provenant du chlorure de manganèse saturé et décomposé par la craie et par la chaux), qui lui-même emprunte la chaleur convenable pour la réaction, à un jet de vapeur, circulant dans un tube. Dans plusieurs grandes fabriques on substitue aux bombonnes des vases d'une plus grande capacité cubique, ayant environ 1 mètre de côté, soit en pierres siliceuses ou grès dur, soit en lave de Volvic, creusées ou formées de plaques à rainures, assemblées avec interposition d'un mastic de bitume et argile sèche, inattaquable par le chlorure et l'acide chlorhydrique. Ces vases reposent dans des caisses semblables : l'intervalle de 4 à 6 centimètres est maintenu par des plaques semblables de champ et dans tout l'espace libre autour, et sous le fond circule de la vapeur qui, par sa condensation, élève la température à près de 100°. Il reste dans ce cas un plus grand excès d'acide chlorhydrique libre que dans les bombonnes chauffées sur un foyer au bain d'air ou au bain de chlorure de calcium; mais l'acide chlorhydrique perdu a très-peu de valeur.

Digitized by Google

trop fort; vers le bout opposé de la caisse, on remarque un tube de sûreté *f;* enfin, à l'extrémité supérieure, se trouve la porte de toute la section de la caisse et l'obturateur H qui la ferme à volonté. Avant que le chlore se dégage et entre dans la caisse par les cinq ouvertures (*) *e'''* (fig. 122 et 125), la caisse a dû être chargée, sur une épaisseur de 15 à 20 centimètres, de chaux bien hydratée pulvérulente. Cette couche peut être mise dans la caisse, soit au moyen de trous pratiqués dans les dalles formant couvercle fixe, soit à l'aide d'un petit chariot K en tôle (fig. 126) contenant la charge d'un mètre superficiel; une longue tige s'y adapte afin de le pousser au fond jusqu'à l'autel; alors on retire la plaque mobile qui forme son fond, et la chaux s'étend sur la sole de la caisse. Quatre enfournements semblables, graduellement moins avant, couvrent toute la superficie. On ferme ensuite avec l'obturateur H et l'opération peut commencer.

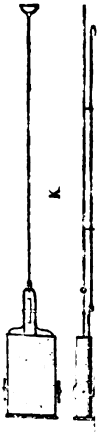


Fig. 126.

Conduite de l'opération. — Il importe beaucoup de conduire lentement, durant 18 à 20 heures, le dégagement du chlore, car la combinaison avec la chaux élève la température. Si cette température approchait de 90°, le produit se transformerait partiellement en chlorate de chaux et en chlorure de calcium non décolorants.

L'excès de chlore qui se dégage par le tube *f* (fig. 122) et fait virer au rouge la couleur bleue d'une solution alcaline de tournesol, annonce la fin de l'opération; d'ailleurs, les quantités d'acide et de bioxyde de manganèse (celui-ci toujours en excès) ont dû être proportionnées aux quantités d'hydrate de chaux (*voy.* pages 444, 448 et 451).

On retire alors le chlorure à l'aide d'un râble et on l'embarille; en même temps on enlève les cylindres M (fig. 123) renfermant le reste du manganèse qu'on lave, et on les remplit avec du manganèse neuf; les résidus liquides de chlorure de manganèse sont versés dans des puisards ou cours d'eau (si l'on ne peut l'employer pour l'épuration du gaz, les impressions, etc.); on remet les bombonnes en place, on lute les tubes de jonction, on y verse l'acide, on ferme l'obturateur, et une nouvelle opération commence.

(*) Chaque ouverture *e'''* (la figure 125 ne montre que le bout B de la caisse) correspond avec un appareil producteur A (fig. 122) de deux bombonnes.

Digitized by Google

Un appareil ainsi disposé, dégageant du chlore à l'aide de 8 bombonnes, sature 137 kilogr. de chaux hydratée et tamisée étendue sur la surface de 4 mètres que présente le fond de l'auge, produisant (avec 63 de chlore) 200 kilogr. de chlorure de chaux commercial, mélange de chlorure de calcium et d'hypochlorite de chaux. Dans une fabrique où 20 appareils semblables fonctionnent à la fois, on obtient facilement 4000 kilogr. d'hypochlorite de chaux à 100° en 24 heures.

L'appareil producteur restant le même, on peut condenser et combiner le chlore dans l'hydrate de chaux, en étendant celui-ci sur la sole bitumée d'une chambre voûtée en briques cimentées avec du mastic de bitume. On donne à ces chambres des dimensions variables. La voûte en plein cintre, partant de la sole, a de 4 à 6 mètres de diamètre et 8 à 12 de longueur; il faut ventiler la chambre en ouvrant une porte à chaque bout, avant qu'un homme y pénètre pour enlever le *chlorure*. Dans quelques verreries, on s'est servi de glaces défectueuses pour doubler des chambres et former des tablettes à étendre l'hydrate de chaux; enfin, de pareilles chambres en maçonnerie usuelle, imprégnée d'huile tenant de la cire en solution, ont pu servir au même usage, mais moins longtemps. Sur la sole de ces chambres comme sur les tablettes, on étend la chaux hydratée pulvérulente en une couche n'ayant pas plus de $0^m,05$ d'épaisseur, représentant environ 16 kilogr. par mètre carré de superficie, et produisant 24 kilogr. de chlorure de chaux.

De sorte que deux chambres jumelles ayant chacune 12 mètres de longueur sur 5 mètres de large ou ensemble 120 mètres superficiels de sole peuvent suffire à une production journalière de 2880 kilogr. d'hypochlorite de chaux.

Produit obtenu. — Le tableau suivant présente en regard : 1° le produit en chlorure de chaux pulvérulent que donnent 2 équivalents de chlore; 2° le produit en chlorure dissous qu'on obtient de 2 équivalents de chlore reçus dans un lait de chaux.

COMPOSITION DU CHLORURE DE CHAUX

PULVÉRULENT (titre 100° = 100 lit. de chlore par kil.).					EN SOLUTION (contenu dans le liquide).	
2Cl : chlore,	2	équivalents	=	887,5	2Cl :	887,5
4CaO : chaux,	4	»	=	1400	2CaO :	700
4HO : eau,	4	»	=	450	4HO :	450
				2737,5		2037,5
Ou en centièmes : chlore, 32,4					Ou en centièmes : chlore, 43,6	
chaux, 51,1			=	100	chaux, 34,4	= 100
eau, 16,5					eau, 23	

Digitized by Google

Il est facile de voir qu'une égale quantité de chaux suffit à une absorption double de chlore lorsque la réaction s'opère en présence d'un excès d'eau : il y a donc avantage à fabriquer le chlorure liquide lorsque l'on n'est pas obligé de le transporter. On peut considérer le chlorure pulvérulent comme retenant le chlore par un double équivalent de chaux ; tandis que dans le chlorure liquide l'excès d'eau suffit pour rendre, en la dissolvant, la combinaison stable.

Accidents de fabrication. — Pendant la préparation du chlore et des chlorures, il arrive souvent que les fuites des appareils ou l'extraction du produit avant que les chambres soient assez ventilées exposent les ouvriers à respirer le gaz délétère ; pour atténuer son action, il est utile de tenir à leur disposition du lait ou des œufs battus dans de l'eau sucrée, afin qu'ils puissent boire ces liquides à l'instant où l'accident se manifeste.

Des accidents d'un autre genre arrivent par suite de projections de liquide lorsque l'on veut transvaser l'acide chlorhydrique d'une bombonne dans une autre ; on pourrait amoindrir les difficultés de ces transvasements en employant des siphons en verre que l'on amorcerait à l'aide des petits manchons coniques en caoutchouc indiqués planche 3, figure 6 ; ce manchon élastique embrasse hermétiquement le goulot de la bombonne et par son ouverture étroite le siphon ; pour amorcer celui-ci, on insuffle de l'air par le petit ajutage flexible latéral de façon à comprimer l'air au-dessus du liquide, la pression fait monter l'acide qui passe dans la deuxième branche, dès lors l'écoulement continue ; on peut l'arrêter en serrant entre les doigts le petit ajutage. Lorsque l'ouverture de la bombonne est très-large ou le goulot très-court, on relève le bord du manchon, on introduit une rondelle conique (fig. 7) et la fermeture a lieu en appuyant un peu.

Dans le commerce et l'industrie, les locutions : *chlorures de chaux*, *de soude*, *de potasse* se conservent, bien que M. Balard ait démontré que ce sont des hypochlorites. Ainsi, par exemple, dans chacun des deux composés ci-dessus, au lieu de 2 équivalents de chlore unis à 2 équivalents de chaux (ou 2Cl,2CaO), on doit admettre 1 équivalent de chlore uni à 1 équivalent de calcium, plus 1 équivalent d'acide hypochloreux combiné à 1 équivalent de chaux, ce qui s'exprime ainsi : Ca,Cl + CaO,ClO. Enfin, pour comprendre que la faculté décolorante soit la même dans les deux cas, bien qu'on sache que le chlorure de calcium est dépourvu de cette propriété, il faut que l'acide hypochloreux

Digitized by Google

ait une faculté double, et qu'ainsi il agisse 1° par son équivalent de chlore, 2° par son équivalent d'oxygène. Ce qui n'a rien de surprenant, en effet, si la propriété décolorante du chlore s'explique elle-même par la mise à nu de l'oxygène de l'eau, lorsqu'en présence des matières que ce corps attaque, l'hydrogène les quitte pour s'unir au chlore et former l'acide chlorhydrique.

Le *chlorure de chaux* mis en contact avec un acide faible laisse dégager de l'acide hypochloreux; mais en présence d'un acide fort, il se dégage du chlore. Sans doute la décomposition simultanée de l'hypochlorite de chaux et du chlorure de calcium, en présence de l'eau, donne lieu au dégagement des acides chlorhydrique et hypochloreux qui, réagissant l'un sur l'autre, produisent de l'eau et du chlore : $HCl + ClO = HO + 2Cl$.

Compte de revient. — Afin de donner une idée plus complète de la fabrication du chlorure pulvérulent, nous présenterons ici le compte de revient d'une production journalière de 1800 kilogr., qui pourrait être obtenue dans deux chambres ayant chacune 6 mètres de largeur et 7 mètres de longueur ou 42 mètres superficiels de sole, chargées à 16 kilogr. de chaux hydratée ou 24 kilogr. de chlorure par mètre carré.

Acide chlorhydrique (*)	5000k	à	3f =	150f
Bioxyde de manganèse (consommé sur 2400k chargés)	1400	à	15 =	210
Chaux vive	1200	à	3 =	36
8 ouvriers				24
Houille, 16 hectolitres (ou 32 sacs de tourbe)			=	32
Loyers, intérêts, appointements, réparations, embarillages, transports, etc.			=	60
1800 kilogr. de chlorure à 100° coûtent				512
100 kilogr. reviennent donc à				28 22f

5. Préparation des chlorures ou hypochlorites de soude et de potasse.

Ces chlorures (ou hypochlorites) désinfectants et décolorants se préparent en dirigeant le courant de chlore (dégagé de l'appareil producteur indiqué AB (fig. 122, p. 445) par un tube dans une bombonne contenant une solution étendue de soude ou de potasse plus ou moins carbonatée. Il se forme pour

(*) L'acide (50 000k) et le manganèse (2400k, dont 1000k restent inattaqués) sont répartis dans 16 appareils producteurs de chlore composés chacun de 4 bombonnes. Le prix de revient de cet acide est porté à 3 francs, parce que nous le supposons obtenu dans la fabrique où l'on prépare le chlorure de chaux.

Digitized by Google

2 équivalents de chlore et 2 équivalents de potasse, 1 équivalent de chlorure de potassium, plus 1 équivalent d'hypochlorite de potasse : c'est ce qu'exprime l'équation suivante : $2Cl + 2KO = KCl + KO,ClO$. Si l'on emploie le carbonate de potasse, l'acide carbonique se dégage. Enfin, s'il y avait un excès de carbonate de potasse, il resterait dans la solution à l'état de bicarbonate. Cette solution doit contenir, en effet, assez de base alcaline pour que le chlore ne la sature pas complétement (à 0,05 près environ); il importe, en outre, que les proportions d'eau soient telles que le liquide marque au plus 8° à l'aréomètre Baumé : au-dessus de cette densité, il se formerait d'autant plus de composés non désinfectants (chlorure métallique et chlorate d'oxyde) que la densité serait plus forte.

On peut aussi préparer les hypochlorites de soude ou de potasse en faisant dissoudre 20 kilogr. de carbonate de soude cristallisé ou 12 kilogr. de carbonate de potasse (potasse perlasse) dans 100 litres d'eau; d'un autre côté, on prépare une solution limpide (décantée ou filtrée) de 10 kilogr. de chlorure de chaux à 100°, les deux solutions mélangées à froid (de l'un des carbonates et du chlorure) produisent par double décomposition du chlorure alcalin dissous (de soude et de potasse) et du carbonate de chaux précipité. Il suffit de décanter le liquide éclairci par le repos pour obtenir la solution voulue. Le dépôt lavé donne des solutions faibles que l'on emploie pour dissoudre le carbonate alcalin d'une autre opération semblable.

6. Essai du chlore et des chlorures (hypochlorites).

Le procédé chlorométrique en usage, dû à Gay-Lussac, est fondé 1° sur l'action oxydante énergique de ces produits, en présence de l'eau : celle-ci se décomposant, cède son oxygène au corps oxydable et son hydrogène au chlore, qui forme de l'acide chlorhydrique; 2° sur la décoloration instantanée d'une solution d'indigo par un léger excès de chlore. Pour ces essais, l'agent oxydable employé est l'acide arsénieux AsO^3, qui se transforme sous les influences précitées en acide arsénique AsO^5.

Voici comment on doit conduire l'opération : il faut d'abord préparer un liquide d'épreuve servant de commune mesure; à cet effet, on remplit un flacon d'un quart de litre, de chlore sec en déplaçant, par ce gaz amené au fond, l'air plus léger qui le remplissait. Le flacon étant alors bouché, on l'entr'ouvre sous

Digitized by Google

l'eau (ou mieux dans une solution aqueuse contenant 4 ou 5 millièmes de soude ou de potasse), puis on le referme et on l'agite, après quoi on l'ouvre une deuxième fois sous l'eau (le goulot toujours en bas); il entre une nouvelle quantité de liquide, on ferme, on agite fortement, puis on entr'ouvre encore sous l'eau, en répétant cette opération jusqu'à ce que l'eau cesse d'entrer. Il est évident que tout le liquide, introduit de cette manière, a remplacé tout le chlore absorbé et dissous; par conséquent, le liquide qui s'est introduit contient un volume de chlore égal au sien; telle est, précisément, la composition qu'il doit avoir pour servir d'unité de mesure.

Il s'agit alors d'appliquer ce liquide à vérifier le titre de la liqueur d'épreuve.

Celle-ci doit contenir une quantité telle d'acide arsénieux, qu'elle nécessite un volume de la solution de chlore égal au sien pour transformer tout l'acide arsénieux en acide arsénique.

Si l'acide arsénieux du commerce était pur, il en faudrait $4^{gr},439$ dissous dans l'eau pour former 1 litre de la liqueur d'épreuve cherchée. Mais comme cet acide (appelé vulgairement *arsenic*), contient souvent 1 ou 2 centièmes de matières étrangères, on doit en employer 5 à 10 centièmes de plus qu'il n'en faudrait, sauf à ramener la solution au point exact.

On prépare la liqueur arsénieuse en dissolvant à chaud l'acide préalablement réduit en poudre impalpable, dans de l'acide chlorhydrique liquide pur, étendu de son volume d'eau; on ajoute alors, à 10 centièmes près, la quantité d'eau qui constituerait la liqueur ($4^{gr},439$ dans 1 litre de liquide), puis on essaye cette liqueur avec la solution de chlore, et si 100 parties en volume du liquide arsénieux exigent, pour être *saturées*, 105 parties de la solution de chlore, il faudra ajouter 5 d'eau à 100 de la liqueur arsénieuse. Évidemment alors les deux liquides seront équivalents en volume, c'est-à-dire que des volumes égaux seront réciproquement transformés par leur mélange : le chlore en acide chlorhydrique, l'acide arsénieux en acide arsénique.

Nous allons montrer comment se fait cette saturation, en décrivant la manière de faire l'essai d'un chlorure (ou hypochlorite) de chaux du commerce.

On prend d'abord un échantillon dans plusieurs parties des barils ou caisses contenant le chlorure, afin d'avoir la moyenne de toute la masse à essayer. On pèse 10 grammes de ce produit, puis on les délaye dans un petit mortier de porcelaine, avec de

Digitized by Google

l'eau, et à plusieurs reprises, décantant chaque fois le liquide, et broyant de nouveau les portions agglomérées ou grenues restées au fond. Tous les liquides décantés et l'eau de lavage sont successivement et au fur et à mesure versés dans un flacon A (fig. 127), en ajoutant en somme assez d'eau pour former 1 litre, volume indiqué par un trait gravé sur le goulot en *a'*; enfin on mélange toutes les parties en renversant et agitant le flacon A après l'avoir bouché.

Fig. 127.

Si le liquide ainsi obtenu était équivalent à la liqueur arsénieuse, il aurait aussi la même force que la solution servant de commune mesure contenant son volume de chlore (à 0°, et sous la pression de $0^m,76$). Or, puisque ce liquide est formé de 10 grammes de chlorure étendu dans 1 litre ou dans 100 fois 10 grammes, il est clair que le chlorure représenterait pour 10 grammes 1 litre de chlore, ou pour 1 kilogramme 100 litres (ou 327 grammes) de chlore : ce serait alors le chlorure commercial dit à 100 degrés.

Voici comment on vérifie ce titre : dans un vase ouvert B (fig. 128), on verse $10^{c.c}$ de la solution arsénieuse; ces $10^{c.c}$ sont mesurés en plongeant dans un vase C (fig. 129), où se trouve ladite solution, une pipette D, qui contient jusqu'à un trait *d'* le volume de $10^{c.c}$; on appuie le doigt sur le bout *d''*, on enlève la pipette, on l'égoutte et on l'essuie avec un morceau de papier à filtre, on remue légèrement le doigt pour faire redescendre la solution arsénieuse au trait *d'*; alors on porte la pipette au-dessus du vase B, on lève le doigt, et tout le liquide s'écoule. On peut rincer l'intérieur de la pipette avec 4 ou $5^{c.c}$ d'eau versés dans un petit entonnoir au-dessus du même vase B.

Fig. 128.

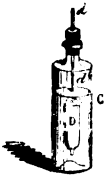


Fig. 129.

Fig. 130.

On remplit une burette graduée E (fig. 130) avec la solution du chlorure à essayer contenu dans le vase A (fig. 127).

Supposons que la burette soit divisée en 200 degrés, et que, remplie jusqu'au premier trait *e'*, elle contienne $20^{c.c}$, on opérera ainsi la saturation : dans le bocal B, on mettra une goutte de solution d'indigo qui colorera le liquide (solution d'acide arsénieux) en bleu clair; puis, tenant ce bocal d'une main, on y

Digitized by Google

fera tourner le liquide en même temps que, tenant de l'autre main la burette E, on fera tomber goutte à goutte la solution de chlorure dans ce bocal; lorsque la nuance bleue sera très-affaiblie, on ajoutera une goutte d'indigo, et l'on fera tomber goutte à goutte le chlorure avec plus de précautions, car le terme de la saturation sera peu éloigné : il s'annoncera par la disparition subite de la nuance bleue, car aussitôt que tout l'acide arsénieux est transformé en acide arsénique, une goutte de chlorure ajoutée se trouvant en excès, suffit pour réagir sur l'indigo et le décolorer (ou le faire passer du bleu au jaune très-pâle).

Évaluation du titre. — Si l'on a employé pour arriver au terme 100 divisions = 10$^{c.c}$ de la burette, ce sera un volume égal à celui de la solution arsénieuse; donc le titre du chlorure essayé sera 100^{d}; il représente pour 10 grammes 1 litre ou 0,327 de son poids de chlore. S'il avait fallu employer 200 divisions, évidemment le chlorure eût été deux fois plus faible : car 200 : 100 :: 100 : 50; donc son titre, au lieu d'être 100^{d}, n'eût été que 50. Si l'on avait employé 150 divisions, on aurait eu le degré du chlorure = 66,6, en établissant la proportion 150 : 100 :: 100 : 66,6. Le titre du chlorure pourrait être plus élevé que 100^{d}, et c'est ce qui résulterait d'un essai dans lequel on emploierait seulement 92 divisions de la burette; on ferait alors le petit calcul suivant, 92 : 100 :: 100 : 108,7.

On comprend que tous ces calculs peuvent être faits d'avance. Ainsi au nombre de 200 divisions sera substitué le chiffre 50^{d}; les chiffres 66,6 et 108,7 remplaceront les divisions 150 et 92. Toutes les indications intermédiaires étant de même remplacées par les indications des degrés, il ne restera plus de calcul à faire, et on lira directement après chaque essai le degré du chlorure sur les divisions du tube désigné alors sous le nom de burette réciproque.

On aurait pu obtenir directement ces degrés avec une burette contenant 100$^{c.c.}$ divisés en 100 parties égales, si l'on eût rempli cette burette de la solution arsénieuse, et versé goutte à goutte dans les 10$^{c.c}$ de la solution de chlorure : en effet, celle-ci eût été d'autant plus forte qu'elle eût exigé pour la saturation plus d'acide arsénieux, et cela proportionnellement aux centièmes de son volume employés; mais il y aurait eu une cause d'erreur grave, comme l'a fait observer Gay-Lussac : le mélange, devenu cide longtemps avant la saturation, eût dès lors décomposé une

Digitized by Google

partie du liquide chloruré, et fait dégager du chlore ou de l'acide hypochloreux perdus pour l'appréciation du titre.

7. Essai des manganèses.

Le même moyen s'emploie pour essayer les minerais du manganèse. Ceux-ci n'ont de valeur, pour les fabricants de chlore ou de chlorures, qu'en raison du chlore qu'ils peuvent faire dégager et qui est lui-même proportionné à la quantité de bioxyde de manganèse pur.

On apprécie, sous ce rapport, la valeur d'un manganèse, en le faisant réagir sur un excès d'acide chlorhydrique, puis on détermine la quantité de chlore qui se dégage et qui doit être recueillie dans une légère solution alcaline.

Si l'on voulait connaître directement, par le même essai, la proportion de bioxyde de manganèse pur que représente l'échantillon, il faudrait employer dans cette expérience un poids de $3^{gr},98$ qui suffirait si le bioxyde était pur pour donner, avec un excès d'acide chlorhydrique, un litre de chlore sec à 0°, et sous la pression de $0^{m},76$: ainsi donc, les centièmes de litre de chlore obtenus indiqueraient les centièmes de manganèse pur contenus dans l'échantillon. L'opération est facile : on prépare un échantillon moyen, on le réduit en poudre, on en pèse $3^{gr},98$ que l'on fait glisser, à l'aide d'une *main* en laiton, dans un petit matras; on verse dessus $25^{c.c}$ d'acide chlorhydrique; aussitôt, on adapte un bouchon portant un tube, dont le bout un peu courbe s'engage dans une faible solution alcaline que contient un ballon à long col.

On chauffe le matras avec quelques charbons : le chlore alors se dégage graduellement, et chasse l'air, qui vient se réunir à la partie supérieure du ballon; on laisse sortir à deux ou trois reprises cet air, en redressant l'appareil, puis on agite pour favoriser l'absorption du gaz. L'opération doit être continuée jusqu'à ce que tout le chlore soit dégagé, que même la température, s'élevant vers la fin, fasse passer de la vapeur d'eau qui pousse les dernières traces de chlore dans le ballon. On reconnaît ce terme du dégagement à la température d'environ 100°, communiquée par la vapeur au tube de dégagement. On se hâte alors de dégager le tube plongeur pour éviter l'absorption, puis on verse la solution chlorurée dans le flacon A (fig. 127, p. 453) afin de le remplir, jusqu'au trait *a'* qui indique la capacité d'un

Digitized by Google

litre, avec l'eau qui a rincé le ballon ; ayant ainsi obtenu un litre de solution, qui devrait représenter 1 litre de chlore et être exactement équivalente à un égal volume de la liqueur d'épreuve arsénieuse, si l'échantillon essayé était du bioxyde pur de manganèse : il suffira donc d'opérer un essai chlorométrique semblable à celui décrit ci-dessus pour connaître le nombre de centièmes de litre du chlore produit, et, par conséquent, les centièmes, en poids, de bioxyde de manganèse pur qui se trouvent dans l'échantillon.

Essai de la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire suivant la nature du manganèse. — La valeur du manganèse dépend non-seulement du chlore qu'il peut faire dégager, mais encore de la quantité d'acide chlorhydrique qu'il exige : cette dernière quantité est variable, car le bioxyde seul fait dégager le chlore de la moitié de l'acide chlorhydrique. En effet, le protoxyde, en réagissant sur l'acide chlorhydrique, ne formerait que de l'eau et du chlorure de manganèse sans dégagement de chlore, et l'oxyde intermédiaire Mn^2O^3 exigerait 3 parties d'acide pour dégager le chlore de l'une d'elles; tandis que le bioxyde n'exige que 2 parties d'acide pour une égale production. Enfin, le carbonate de chaux, la baryte, l'oxyde de fer qui accompagnent certains minerais, saturent de l'acide chlorhydrique en pure perte; en outre, s'ils occasionnent un dégagement d'acide carbonique, celui-ci forme avec la chaux, dans les caisses ou les chambres, un carbonate calcaire que le chlore ne peut décomposer. Il y a dans ce cas perte d'acide, de chaux et de degré. Il importe donc beaucoup de connaître la quantité d'acide relative à celle du chlore, on y parvient sans peine : en effet, pour dissoudre $3^{gr},98$ de bioxyde de manganèse et produire 1 litre de chlore, il faut une quantité d'acide chlorhydrique équivalente à $175^{\circ},72$ acidimétriques (correspondante à $8^{gr},75$ d'acide sulfurique concentré), la moitié de l'acide chlorhydrique ou $87^{\circ},86$ formant du chlorure de manganèse et l'autre moitié donnant les 100° de chlore; à cette quantité minimum d'acide il faut ajouter un centième environ perdu dans l'opération.

Quantités d'acide pour 1 *équivalent de chlore qu'exigent différents minerais.* — Pour apprécier la quantité d'acide chlorhydrique exigée par chaque échantillon de manganèse, on traitera $3^{gr},98$ de ce manganèse par $25^{c.c}$ d'acide, représentant 250° acidimétriques (ou équivalent à $12^{gr},5$ d'acide sulfurique concentré); on en recueillera le chlore ; admettant que 100° du chloro-

Digitized by Google

mètre ou 1 litre de chlore représentent 176° acidimétriques, on constatera par une saturation au carbonate de soude (jusqu'à ce que le précipité du carbonate de manganèse cesse de pouvoir se redissoudre) ce qui reste d'acide libre; ajoutant ces deux quantités, on constatera ce qui manque pour égaler les 250° employés, et ce déficit indiquera ce que le manganèse emploie d'acide en pure perte. Le tableau suivant donne quelques résultats d'essais de ce genre (*).

RÉSULTATS DE L'ESSAI DES MANGANÈSES.

MANGANÈSE EMPLOYÉ 3gr,98.	Degrés chlorométriques.	ACIDE CHLORHYDRIQUE. Degrés acidimétriques équivalents du chlore.	Excès retrouvé par saturation avec le carbonate de soude.	Net perdu.	Total employé 25cc = 250°.
Pur, cristallisé.....	100°	176	73	1	=250
D'Allemagne, première qualité.. .	95	167	79	4	=250
De la Mayenne.....	52	93	127	31	=250
De Bourgogne.....	68	120	103	27	=250
Du Cher....	53,5	94	147	9	=250
D'Angleterre.....	88	155	82	13	=250

Tous ces échantillons sont susceptibles de varier; aussi devra-t-on répéter les essais. En comparant ces résultats, on remarquera des différences très-grandes dans les quantités d'acide perdu et telles que, pour obtenir avec le manganèse de la Mayenne 52° de chlore, il a fallu 92+31=123° acidimétriques représentant près d'une fois et demie plus d'acide chlorhydrique qu'il n'en faudrait pour obtenir la même quantité de chlore en employant le manganèse d'Allemagne de 1re qualité (**).

(*) Pour ces essais on doit choisir de l'acide chlorhydrique exempt d'acide sulfureux, car ce dernier emploierait le chlore pour passer sous son influence à l'état d'acide sulfurique en se combinant avec l'oxygène de l'eau, tandis que l'hydrogène s'unirait au chlore et formerait de l'acide chlorhydrique. On peut d'ailleurs transformer préalablement, par l'intermédiaire du chlore en quantité exactement équivalente, en acide sulfurique l'acide sulfureux que contient l'acide chlorhydrique.

(**) On peut encore apprécier la qualité d'un manganèse en dégageant par l'acide sulfurique tout l'oxygène en excès sur la quantité formant le protoxyde : 25 grammes de cet acide réagissant à chaud sur 3gr,98 du bioxyde donneraient 5 décilitres d'oxygène à 0° du thermomètre et 0m,76 de pression.

Digitized by Google

8. Principales applications du chlore et des hypochlorites (chlorures de chaux, de soude ou de potasse).

Blanchiment des fils et des tissus de coton, chanvre, lin; de la pâte à papier (provenant des débris de ces tissus ou de la cellulose de la paille, du bois, etc.); *enlevage des couleurs* (formation des dessins blancs sur tissus teints); *fabrication du chlorure double de sodium et d'aluminium* (pour l'extraction du métal de l'alumine); *préparation du chlorate de potasse; extraction de l'iode; préparation du cyanure rouge de potassium; essai de l'indigo et de quelques autres matières colorantes; analyse des gaz; combinaisons organiques; oxydations diverses; désinfection des latrines, des boyauderies, des salles de dissection et des cadavres* (pour les autopsies, les exhumations, etc.); *traitement des plaies infectes et des brûlures.*

Emploi des résidus. — On s'est servi d'une partie des résidus (protochlorure de manganèse, plus chlorures de baryum, de calcium et perchlorure de fer) pour des impressions en noir sur faïences; on a également appliqué ces résidus à l'épuration du gaz-light (*voy.* l'*Éclairage au gaz*, fin du 2e volume) et à la désinfection des *engrais*. Ebelmen a proposé d'utiliser ces résidus par une sorte de révivification; il suffirait de les saturer par 1 équivalent d'hydrate de chaux (*), et de les laisser déposer; le liquide (chlorure de calcium impur) serait alors décanté, et le dépôt lavé à plusieurs eaux. Ce dépôt, entretenu humide et exposé à l'air en renouvelant les surfaces de contact, peut passer en quinze jours à l'état d'oxydation intermédiaire entre le protoxyde et le bioxyde, alors il représente à peu près 50 centièmes de son poids de ce dernier, et donne une quantité proportionnée de chlore. Cet oxyde revient à 1 fr. 50 c. ou 2 fr. les 100 kilogr. Il exige environ 3 équivalents d'acide chlorhydrique au lieu de 2 pour obtenir 1 équivalent de chlore. Beaucoup plus facilement attaquable d'ailleurs, il n'exige qu'une température moindre et permet l'emploi d'acide chlorhydrique moins fort que celui dont on est obligé de se servir pour attaquer les minerais usuels. D'après ces données, il serait facile de calculer, suivant les cours de l'acide et du manganèse, le prix de revient du chlore : il y

(*) On pourrait diminuer les quantités de composés ferrugineux par une addition préalable de leur équivalent de chaux; on décanterait le liquide clair avant de précipiter l'oxyde de manganèse par une seconde addition de chaux.

Digitized by Google

aurait bénéfice à faire cette révivification en certaines localités, perte dans d'autres.

M. Tennant-Dunlop a rendu ce procédé pratique en décantant le liquide clair dans un vase clos muni d'un agitateur et achevant la précipitation par une addition dosée de carbonate de chaux en poudre : la température est alors élevée à 120° par une injection de vapeur sous la pression de deux atmosphères. Après quatre heures, tout l'oxyde se trouve précipité ; on laisse déposer, le liquide clair est décanté ; puis après avoir lavé le dépôt d'oxyde, on le laisse égoutter sur un plan incliné, puis on l'étend dans des caisses en tôle introduites successivement dans des galeries voûtées en briques chauffées à 315° environ ; elles séjournent 48 heures à cette température et se renouvellent à l'aide de petits chariots roulants. L'oxyde est par le courant d'air transformé pour près des 0,8^{m} en bioxyde qui donne plus facilement la quantité de chlore équivalente.

Le résidu de chlorure de calcium liquide pourrait être avantageusement ajouté, dans les proportions de 2 ou 3 pour 100, aux fumiers destinés aux terrains secs ; on pourrait employer une partie de ce chlorure mis à l'état de cristaux et conservé en vase clos pour préparer des mélanges réfrigérants qui serviraient à refroidir et même à congeler de l'eau : en certains endroits éloignés des glacières, ce serait un moyen de se procurer de la glace. On rendrait ce moyen économique en effectuant d'une manière méthodique le refroidissement de l'eau, et utilisant toute la propriété absorbante pour la chaleur des mélanges, à diminuer la température, soit du chlorure cristallisé, soit de l'eau destinée à les dissoudre (*).

On se sert du chlorure de manganèse épaissi par une solution de gomme ou de dextrine pour des impressions sur tissus : on précipite par une immersion de l'étoffe imprimée dans une solution de soude, et l'on fonce la couleur en la plongeant ensuite dans une solution oxydante d'hypochlorite de chaux.

(*) La machine de M. Carré, qui pour enlever rapidement la chaleur utilise la vaporisation de l'ammoniaque, produit maintenant les plus grands effets réfrigérants appliqués dans plusieurs industries manufacturières (*voy.* plus haut le traitement des eaux mères des marais salants du Midi).

Digitized by Google

9. Préparation du chlore sans employer le bioxyde de manganèse.

M. Tennant neveu a mis en pratique dans l'usine de M. Ch. Tennant, à Glascow, un procédé de production du chlore qui peut être économique dans quelques grandes fabriques d'acide sulfurique. Ce procédé consiste à traiter dans des cylindres en fonte doublés intérieurement avec des briques dures, un mélange de 2,75 équivalents de sel marin, 5,5 équivalents d'acide sulfurique et 1 équivalent d'azotate de soude. Ces proportions correspondent à 1200 kilogr. de sel marin, 3070 d'acide sulfurique à 62° et 600 kilogr. d'azotate de soude, et à la capacité d'un cylindre ayant 1 mètre 80 de diamètre et 2 mètres 20 de longueur, il n'est pas nécessaire que la température dépasse 200 à 250°; l'opération dure 36 heures.

La décomposition simultanée des deux sels fait dégager les acides chlorhydrique et azotique qui, réagissant l'un sur l'autre, engendrent de l'eau, du chlore et de l'acide hypoazotique, plus de l'acide chlorhydrique en excès; les vapeurs mélangées sont dirigées dans des récipients disposés comme les appareils condensateurs des gaz et contenant de l'acide sulfurique à 64°.

Les vapeurs hypoazotiques sont retenues par l'acide sulfurique, qui s'emploie ensuite comme nous l'avons dit plus haut (*voy.* la *fabrication de l'acide sulfurique*) pour fournir les composés azotiques utiles aux réactions dans les chambres. Quant aux gaz acide chlorhydrique et chlore, ils traversent de bas en haut une colonne de coke recevant un arrosage d'eau et laissent condenser l'acide chlorhydrique.

Le chlore resté libre après cette épuration est conduit dans les appareils condensateurs spéciaux que nous avons indiqués page 445, où il est retenu sous les formes soit de chlore dissous dans l'eau, soit de *chlorure de chaux* (hypochlorite de chaux + chlorure de calcium) pulvérulent ou liquide.

Il pourrait servir de même aux autres applications du chlore que nous allons décrire page 462. Le résidu dans les cylindres est du bisulfate de soude applicable à la fabrication de la soude (*voy.* le chapitre précédent).

En effet, le bisulfate de soude, formant le résidu (liquide à la température de l'opération) écoulé dans un four, y est mélangé

Digitized by Google

avec un équivalent de sel marin. La calcination de ce mélange utilise l'excès d'acide sulfurique et produit simultanément de l'acide chlorhydrique que l'on condense, et du sulfate neutre de soude qui s'emploie dans la fabrication de la soude brute.

Digitized by Google

CHLORATE DE POTASSE.

1. COMPOSITION ET PROPRIÉTÉS. — 2. FABRICATION DIRECTE. — 3. PROCÉDÉ PLUS ÉCONOMIQUE. — 4. ESSAI. — 5. APPLICATIONS. — 6. ALLUMETTES CHIMIQUES. — 7. AMORCES FULMINANTES. — 8. AVIVAGE DES COULEURS D'IMPRESSION.

1. Composition et propriétés.

Ce sel, découvert par Berthollet, a été connu d'abord sous le nom de *muriate suroxygéné de potasse;* Chenevix, Vauquelin et Gay-Lussac ont complété son étude : à l'état cristallisé, il se présente en paillettes cristallines s'il a été obtenu par le refroidissement rapide d'une petite quantité de solution, ou en lames rhomboïdales nettement terminées, larges parfois de 2 à 6 centimètres, si la cristallisation s'est faite par le refroidissement lent et gradué d'une grande masse de solution.

Le chlorate de potasse est un sel anhydre dont le poids équivalent = 1530,70 se compose de 1 équivalent d'acide chlorique, ClO^5 = 943,20, uni à 1 équivalent de potasse, 587,50.

Il est soluble dans l'eau, plus à chaud qu'à froid : l'eau en dissout des proportions d'autant plus fortes que la température du liquide s'élève davantage jusqu'au degré de son ébullition, comme l'indique le tableau suivant des quantités dissoutes par 100 parties d'eau à différentes températures :

Température.	Chlorate dissous.	Température.	Chlorate dissous.
—	—	—	—
0°	3,33	35,02	12,05
13,32	5,60	49,08	18,96
15,37	6,03	74,89	35,40
24,43	8,44	104,78	60,24

La saveur de ce sel est fraîche, un peu âcre.

Le chlorate de potasse chauffé à sec se fond au-dessous de 400°, entre en ébullition, perd rapidement une partie de son oxygène, et se transforme d'abord en chlorure de potassium, KCl, et perchlorate de potasse, KO,ClO^7, moins fusible et plus difficilement décomposable que le chlorate; si l'on chauffe plus fortement, le perchlorate se décompose à son tour, et ne laisse qu'un résidu de chlorure de potassium. Ainsi, le chlorate de potasse, par la calcination, laisse en définitive dégager tout l'oxygène de son

Digitized by Google

acide et de sa base : 100 parties de chlorate donnent, dans ces circonstances, 39,18 d'oxygène ; le résidu pesant 60,82, est du chlorure de potassium. C'est ce qu'indiquent les équations suivantes :

$$4KO,ClO^5 = 2KCl + 2KO,ClO^7 + 8O = 4KCl + 24O.$$

Le chlorate de potasse est sensiblement insoluble dans l'alcool.

Projeté sur des charbons incandescents, le chlorate de potasse les fait brûler très-vivement et sans décrépitation. Mêlé en poudre fine et à poids égal avec un corps très-combustible, tel que le soufre ou le benjoin, si l'on touche ce mélange avec une goutte d'acide sulfurique concentré, l'acide chlorique en se dégageant se décompose, et son oxygène donne lieu à une inflammation subite. Un mélange de 1 de chlorate avec 1 de soufre en poudre fine, enveloppé dans du papier et mis sur une enclume, fulmine par le choc d'un marteau.

2. Fabrication directe.

On obtient le chlorate de potasse par plusieurs procédés : l'un d'eux consiste à faire passer un excès de chlore dans une solution de potasse ordinaire à 35° (préalablement épurée de la plus grande partie du sulfate de potasse et du chlorure de potassium, en décantant la première solution faite à froid, marquant 45°, puis étendant cette solution limpide jusqu'à 35°) : le chlore se partage en deux parties, dont l'une forme du chlorure de potassium, l'autre du chlorate de potasse,

$$6Cl + 6KO = 5KCl + KO,ClO^5.$$

L'appareil se compose de bombonnes à dégager du chlore (*voy.* AB, fig. 122, p. 445), communiquant par des tubes en plomb avec un flacon intermédiaire laveur, puis avec deux autres bombonnes disposées comme pour préparer l'acide sulfureux (*voy.* p. 258, fig. 62). Dans la première bombonne qui contient la solution de potasse (carbonate de potasse épuré), il se forme en premier lieu de l'hypochlorite de potasse, du chlorure de potassium, du bicarbonate de potasse et un peu de chlorate de potasse. Le chlorure de potassium commence à se déposer en cristaux. Si l'on arrête alors le dégagement du chlore en cessant

Digitized by Google

de chauffer, une grande partie du chlorure de potassium continue de se déposer en cristallisant à mesure que la liqueur se refroidit: on peut alors décanter le liquide clair et y faire de nouveau passer le chlore : le chlorate formé sature bientôt la solution et se précipite alors à mesure qu'il se produit (*); on laisse achever la précipitation, on recueille les cristaux sur un carré de toile; puis, après un lavage à courte eau (qui enlève surtout le chlorure de potassium plus soluble que le chlorate) et un égouttage, on fait redissoudre à chaud dans l'eau, on filtre et on laisse cristalliser dans des terrines. Lorsque la cristallisation est terminée, on met égoutter les cristaux sur un filtre; on les lave, on les fait sécher, et ils sont livrables au commerce.

3. Procédé économique.

On prépare économiquement le chlorate de potasse en saturant de chlore, à chaud, une bouillie d'hydrate de chaux contenant pour 1500 d'eau, 300 de chaux et 154 de chlorure de potassium, jusqu'à ce qu'il y ait excès de chlore : l'opération se fait dans un cylindre de plomb chauffé par une double enveloppe extérieure, dans laquelle circule de la vapeur, ou par le barbotage de la vapeur d'eau introduite directement dans le mélange. Ce cylindre est clos et muni à l'intérieur d'un agitateur en fer recouvert de plomb; il porte un ajutage à rebords formant trou d'homme, et deux larges tubes plongeurs dans lesquels on peut introduire des liquides; enfin, un robinet à indicateur de niveau et une bonde de vidange.

La température, élevée d'abord à 60°, atteint bientôt 95°, et donne lieu à une formation de chlorate de potasse et de chlorure de calcium. On voit qu'au lieu de produire, comme dans la fabrication directe, 5 équivalents de chlorure de potassium, on forme 5 équivalents de chlorure de calcium pour 1 équivalent de chlorate de potasse, on réalise toute l'économie de la substitution de la chaux aux $\frac{5}{6}$ de la potasse, 154 de chlorure de potassium donnent plus de 200 de chlorate, tandis que 115 de potasse

(*) Afin d'éviter que les cristaux de chlorate de potasse n'obstruent le tube qui amène le chlore, on adapte un tube large pour la partie plongeant dans le liquide et l'on dispose une tige en verre plein dont le bout recourbé s'introduit dans ce tube, tandis que l'autre bout de la tige sort au travers du bouchon. Un peu de suif facilite le mouvement de la tige, et il suffit de la remuer un peu de temps à autre pour entretenir le passage libre.

Digitized by Google

(KO,HO), coûtant le double, n'en fourniraient que 30 par le procédé direct. (On pourrait substituer au chlorure de potassium son équivalent de sulfate de potasse si le premier, obtenu directement des mines de Stassfurt, comme nous l'avons vu plus haut, n'était à meilleur marché.) On tire alors le mélange, que l'on fait filtrer et évaporer dans une bassine en fonte intérieurement doublée de plomb, presque jusqu'à siccité, en chauffant par la vapeur. On redissout à chaud dans 700 à 800 d'eau, on met refroidir : le chlorure de calcium reste dans la liqueur et le chlorate de potasse cristallisé seul; on le fait égoutter, puis on l'épure comme nous l'avons dit ci-dessus.

Les eaux mères incristallisables sont formées, à quelques centièmes près, de chlorure de calcium qui peut servir aux mélanges réfrigérants des glaciers, à la fabrication de la glace, à l'arrosage des fumiers pour les terres sèches, etc.

4. Essais.

Le chlorate de potasse, lorsqu'il est pur, ne décrépite pas au feu ; sa solution étendue n'est précipitée ni par l'azotate d'argent, ni par l'azotate de baryte ; enfin il donne, par sa décomposition au feu (dans un tube enveloppé de laiton), la proportion d'oxygène ci-dessus indiquée : c'est-à-dire 39 pour 100 en poids, ou en volume 1 litre supposé à 0° et 0,76 de pression, pour 3gr,728.

5. Applications.

La première grande application qu'on ait faite de ce sel fut la préparation, avec des corps combustibles en poudre fine (soufre et charbon de bois), d'une forte poudre de guerre. Cette poudre, très-forte en effet, avait plusieurs inconvénients graves : 1° un frottement accidentel suffisait pour l'enflammer, comme cela a lieu lorsqu'on triture dans un mortier quelques décigrammes d'un pareil mélange; 2° la trop grande rapidité de sa combustion faisait briser les armes. On crut pouvoir obvier à ce dernier inconvénient en introduisant du salpêtre dans le mélange et le composant dans les proportions suivantes :

Chlorate sec	100
Azotate de potasse	55
Soufre	33
Charbon roux	47
Lycopode	15
	220

Digitized by Google

mais la poudre ainsi obtenue était trop vive encore ; on dut y renoncer (*voy.* plus haut, p. 147, la composition des différentes poudres de guerre, de chasse, de mine, etc.)

6. Allumettes chimiques.

On a désigné sous ce nom les allumettes inflammables par le contact de l'acide sulfurique.

Cette application, pendant plus de vingt ans, fit consommer des quantités toujours croissantes de chlorate de potasse; elle consistait à faire une pâte avec parties égales de chlorate en poudre et de soufre pulvérisé à part, plus quelques centièmes de lycopode ou de résine et de cinabre : le mélange, rendu mucilagineux par un peu de gomme, adhérait facilement au bout des allumettes soufrées, et celles-ci, après la dessiccation de la pâte, s'enflammaient facilement en appuyant un peu le bout ainsi préparé sur de l'amiante imprégnée d'acide sulfurique concentré, et retirant aussitôt l'allumette.

Ce moyen si facile de se procurer de la flamme a été remplacé par un procédé plus simple encore, qui emploie des allumettes dont le phosphore émulsionné par une solution visqueuse de gomme ou de gélatine (colle forte trempée 8 ou 10 heures dans l'eau froide et dissoute dans son volume d'eau à 50°), de verre pilé et de bleu de Prusse, constitue la matière inflammable par frottement.

Le chlorate de potasse entrait naguère en quantité notable dans la préparation des allumettes phosphorées, mais la petite déflagration qu'il produisait lors de l'inflammation par le frottement des allumettes en a fait prohiber l'emploi chez les fabricants. Plus récemment encore, des inconvénients très-graves ont été constatés dans la préparation et les usages du phosphore ordinaire. On commence à remplacer ce dernier corps par le phosphore amorphe; on substitue quelquefois aux pâtes dans lesquelles entre ce dernier des mélanges exempts de toute espèce de phosphore. (*Voy.* à la fin du 2e volume le chapitre relatif au phosphore ordinaire, au phosphore amorphe et aux allumettes à frottement avec et sans phosphore.)

7. Amorces fulminantes.

Le chlorate de potasse s'emploie dans la composition des amorces pour l'artillerie ou les fusils de munition. Voici deux

Digitized by Google

des compositions usitées jusque dans ces derniers temps ; on a parfois supprimé l'emploi du chlorate de potasse qui rend les explosions spontanées plus imminentes :

Chlorate de potasse	26	27,5
Fulminate de mercure	13	12,3
Azotate de potasse	30	30,7
Soufre	17	résine 16,3
Verre pilé	14	11,2
Gélatine ou gomme	1	1,0
	100	100,0

25 milligrammes de ces mélanges forment la charge d'une capsule en cuivre (pesant 78 milligrammes) : on voit qu'un kilogramme suffit pour préparer 40 000 amorces. Les capsules ainsi chargées fulminent par le choc et mettent le feu à la poudre au-dessous de la cheminée de l'arme. Si l'on enflamme à l'air libre la pâte en chauffant la capsule de 185 à 200°, la combustion a lieu en fusant avec flamme et sans explosion (*).

Les amorces pour armes de chasse ne renferment que 15 à 20 milligrammes du mélange, dans lequel il n'entre souvent que parties égales de fulminate et d'azotate ou de chlorate de potasse ou de ces deux ensemble, un dixième de verre pilé et un peu de gomme ou de gélatine.

Pendant leur fabrication ces mélanges ne doivent être maniés qu'avec de grandes précautions ; il faut les tenir dans un état constant d'humidité jusqu'à ce que la préparation soit finie et mise à sécher.

8. Avivage des couleurs d'impression.

Une des applications du chlorate de potasse qui en fait consommer des quantités assez considérables consiste à mêler quelques centièmes de chlorate avec certaines couleurs d'impressions ; en exposant ensuite les étoffes imprimées à la vapeur pour fixer les couleurs sous une pression de 3 à 4 atmosphères, le chlorate de potasse se décompose en présence des matières organiques, et, soit par la destruction de matières brunes étrangères, soit par une oxydation de la matière colorante, il produit un avivage remarquable. Il est facile d'essayer sur des échantillons les effets de

(*) On s'occupe de substituer à ces capsules des amorces fixées au centre de la charge introduite par la culasse : le choc d'un petit cylindre dit aiguille suffit pour déterminer la déflagration de l'amorce, qui aussitôt enflamme la poudre.

Digitized by Google

ce procédé, afin de reconnaître quelles sont les couleurs qu'il peut aviver.

Parmi les autres applications du chlorate de potasse, nous citerons les nombreuses *opérations des laboratoires* où l'on a besoin d'un facile dégagement d'oxygène : notamment les *analyses organiques* élémentaires, pour déterminer les proportions de carbone, d'hydrogène, et en conclure la quantité d'oxygène (*); les essais alcalimétriques des soudes sulfureuses, qu'une calcination avec quelques centièmes de chlorate épure en transformant les sulfures en sulfates et faisant ainsi disparaître les degrés illusoires dus aux sulfures. On emploie en médecine le chlorate de potasse pour le traitement de quelques maladies.

(*) Afin d'éviter le dégagement brusque qui aurait lieu lorsque le perchlorate formé se décomposerait, on doit mélanger le chlorate avec 10 à 20 fois son poids d'oxyde de cuivre ou de bioxyde de manganèse; la décomposition du chlorate se fait alors régulièrement.

Digitized by Google

ALUMINIUM.

1. HISTORIQUE. — 2. ALUMINE. — 3. CHLORURE DOUBLE DE SODIUM ET D'ALUMINIUM. — 4. FABRICATION DU SODIUM. — 5. PROPRIÉTÉS ET APPLICATIONS USUELLES DE L'ALUMINIUM.

1. Historique.

Depuis peu de temps, une remarquable industrie, la fabrication de l'aluminium, a été fondée en France.

Après avoir fait naître quelques espérances exagérées, puis donné lieu à une réaction en sens inverse, des travaux difficiles, persévérants ont enfin produit plusieurs résultats manufacturiers utiles et constants : le temps est venu de faire connaître l'état réel de cette intéressante question, de signaler à l'attention générale l'avenir de l'industrie nouvelle.

Voici d'abord l'exposé succinct des recherches scientifiques qui lui ont donné naissance.

De 1807 à 1820, Davy, Berzélius, OErsted tentèrent vainement de décomposer l'alumine par les courants électriques ; OErsted essaya, mais sans succès, de réduire le chlorure d'aluminium par les métaux alcalins. Ce fut Wœhler qui découvrit, en 1827, le métal de l'alumine : la méthode d'extraction qu'il publia forme la base des procédés de laboratoire mis en usage pour obtenir l'aluminium, comme pour réduire plusieurs autres métaux et les extraire de leurs combinaisons.

Cependant, les beaux travaux de Wœhler avaient donné du nouveau métal une idée bien imparfaite ; son état de division en petits globules et l'interposition de quelques corps étrangers le rendaient altérable par des substances auxquelles il résiste aujourd'hui ; d'ailleurs la petite quantité qu'on en pouvait préparer et son prix élevé s'opposaient à toute application industrielle.

Dans ces circonstances, M. Henri Sainte-Claire-Deville entreprit à l'École normale, en 1854, sur l'aluminium une grande série de travaux qui se sont continués sans interruption à Javel, à Nanterre, puis à Alais : il parvint à obtenir pur, en masses considérables et par degrés plus économiquement, le métal de l'alumine, découvrant enfin des propriétés nouvelles qu'il avait été impossible d'observer avant lui. La mise en pratique de ces ingénieux procédés offrit des difficultés sérieuses, car il fallut créer

Digitized by Google

trois autres industries annexes qui alors n'existaient qu'en germe dans les laboratoires de chimie. MM. Debray et Morin, réunissant leurs efforts à ceux de M. Deville, et d'un autre côté M. Rousseau, près de Paris, et M. Tissier, près de Rouen, ont donné leur concours pour fonder la fabrication de l'aluminium.

Ne pouvant décrire ici les nombreuses recherches qui ont amené plusieurs phases distinctes de la préparation en grand de l'aluminium, je dois me borner à exposer les principaux détails des opérations instituées et successivement perfectionnées par MM. Deville et Morin, comprenant les préparations distinctes de l'alumine, du chlorure d'aluminium, du sodium, enfin la réaction de ce dernier métal qui réduit en s'y substituant l'aluminium du chlorure.

2. Alumine.

Le procédé le plus simple pour préparer l'alumine consistait naguère à dessécher, puis calciner l'alun à base d'ammoniaque, sel double dont la composition est représentée par un équivalent de sulfate d'ammoniaque uni avec un équivalent de sulfate d'alumine et 24 équivalents d'eau (AzH^3,HO,SO^3), ($Al^2O^3,3SO^3$) + 24HO. (*Voy.* plus haut, p. 319 et suiv., la préparation du sulfate d'alumine et de l'alun.)

Pour obtenir l'alumine en grand, on jetait l'alun sur la sole chauffée au rouge d'un four à réverbère; l'alun graduellement rapproché de l'autel du four était fondu dans son eau de cristallisation; puis successivement boursouflé, desséché, décomposé, laissant sur la sole l'alumine, résidu final de cette décomposition par la chaleur.

On retirait celle-ci à l'aide d'un râble, alors qu'elle ne laissait plus rien dégager. On en obtenait 13 pour 100 du poids de l'alun, c'est-à-dire deux de plus que la quantité indiquée par la théorie. La différence venait d'une portion de l'acide sulfurique que la calcination n'avait pu enlever. La présence de l'acide sulfurique dans l'alumine était fâcheuse, car, sous l'influence du charbon, du chlore et de la chaleur durant la préparation du chlorure double d'aluminium et de sodium, cet acide étant réduit, son radical uni au chlore donnait lieu à la formation du chlorure de soufre, composé très-volatil, qui exerçait sur les ouvriers une action délétère; il occasionnait en outre une perte correspondante à la quantité de chlore.

On a essayé d'extraire l'alumine par la calcination du sulfate

Digitized by Google

d'alumine commercial; mais celui-ci contient toujours trop de fer, et ne peut donner qu'un aluminium impur. On a cru pouvoir obtenir l'alumine de la cryolithe (fluorure double de sodium et d'aluminium), mais ce minéral contient des phosphates qui donnent lieu à la production du phosphore, dont la présence se retrouve dans l'aluminium. Tous ces procédés ont été abandonnés depuis que l'étude approfondie d'un minerai, situé au village des Baux (*), près de Tarascon, a permis de reconnaître qu'on en pouvait extraire économiquement l'alumine plus pure que de toute autre source.

Facilement attaqué par le carbonate de soude dans un four à réverbère, il donne par un simple lessivage de l'aluminate de soude $2Al^2O^3$, $3NaO$ en solution, qui ne contient aucune trace de fer en raison même de la nature alcaline, du dissolvant de l'alumine.

On précipite l'alumine par l'acide carbonique qui reconstitue le carbonate de soude, à évaporer pour une opération suivante.

L'alumine lavée, séchée, puis calcinée, est d'une excellente qualité pour la fabrication du chlorure d'aluminium; elle est plus pure et coûte quatre fois moins que l'alumine extraite de l'alun.

3. Chlorure d'aluminium et de sodium.

Dans les premiers temps de la fabrication du nouveau métal on employait à son extraction le chlorure anhydre simple d'aluminium Al^2Cl^3 préparé en décomposant à chaud l'alumine sous la double influence du charbon et du chlore desséchés : $Al^2O^3+C^3+Cl^3=3CO+Al^2Cl^3$.

Le clorure double d'aluminium et de sodium ($Al^2Cl^3+NaCl=2404,5$) contenant 2 équivalents d'aluminium ou 342, représente 14 d'aluminium pour 100 de son poids : pendant la réaction à chaud du chlore sur un mélange d'alumine, de charbon et de sel marin, ce chlorure double se produit et aussitôt se dégage sous forme de vapeurs facilement condensables en un liquide qui se solidifie par le refroidissement; plus compacte et moins volatil que le chlorure simple d'aluminium, il est bien plus facile à manier

(*) La bauxite analysée en 1821, par Berthier, qui l'avait trouvée pauvre en fer, exempte de silice, riche en alumine. (*Voy.* plus haut les applications de la soude.)

Digitized by Google

sans danger. L'opération s'effectue en préparant d'abord le mélange d'après le dosage suivant :

Alumine 100, Sel marin 120, Charbon de bois 40.

Ces matières sèches et pulvérulentes sont agglomérées à l'aide d'un peu d'eau en boules irrégulières grosses comme le poing, puis desséchées à chaud (100 à 150°) dans une étuve.

On en remplit des cylindres en terre à creuset : ceux-ci sont confectionnés avec 200 d'argile de forges crue en pâte et 100 de la même argile calcinée réduite en poudre grenue; le mélange est fortement pétri. Ces cylindres lentement séchés, puis soumis debout à la cuisson, comme les creusets, ont $1^m,25^c$ de hauteur, 18 cent. de diamètre intérieur; un court ajutage près du fond et un autre sur la même ligne à la partie supérieure permettent d'introduire dans celui du bas un tube en grès adapté à un tube en plomb abducteur du chlore (*); l'ajutage supérieur reçoit un tube en grès qui conduit le chlorure double en vapeurs et le liquide dans un récipient formé d'un vase en terre cuite (semblable à un grand pot à fleurs non troué), recouvert d'un semblable vase offrant un trou latéral qui reçoit le tube et un autre trou au sommet recevant des tubes superposés (d'environ 6^c de diamètre) en poterie qui conduisent les gaz et vapeurs non condensés à la cheminée. Chacun des cylindres (disposés debout au nombre de 6 ou 8 dans un seul massif de four) est chauffé par un foyer en avant-corps dont la flamme en arrivant au haut du cylindre est renversée, circule de haut en bas autour du cylindre et se dégage par une cheminée traînante horizontale commune, au-dessous du four et qui aboutit dans une grande cheminée de l'usine. Chaque cylindre vertical dont l'embouchure affleure le dessus du four est fermé pendant l'opération avec un couvercle semblable à celui des grands creusets et luté avec de l'argile.

Le chlore est dégagé de plusieurs appareils à quatre bombonnes semblables à celui qui est décrit plus haut page 445. Chacun d'eux est muni d'un flacon laveur (où le barbotage sert de guide à l'opérateur) et de deux ou trois bombonnes vides dans lesquelles la plus grande partie de l'eau se condense. Lorsqu'on a

(*) Vis-à-vis chaque ajutage se trouve une embrasure fermée à volonté par des briques réfractaires.

Digitized by Google

fait passer de bas en haut dans un cylindre préalablement chauffé la quantité de chlore nécessaire pour *consommer* les 0,66 des matières premières (ce que l'on reconnaît d'ailleurs au volume du produit récolté), on cesse le dégagement du chlore, on enlève le couvercle du cylindre et l'on remplit celui-ci avec les boules composées de charbon, de sel marin et d'alumine; on lute le couvercle obturateur dans la rainure circulaire du cylindre, et dès que la température est élevée de nouveau au degré convenable, on fait passer le courant de chlore comme la première fois; on recueille le produit (chlorure double liquide) et l'on continue de la même manière tout le temps que les cylindres peuvent résister, car la triple influence de la température, du charbon et du chlore ne laisse aucun résidu inattaqué dans le mélange dont les cylindres sont chargés, pourvu que les doses employées soient convenables; la réaction produit du chlorure simple qui s'unit au sel marin, et c'est le chlorure double de sodium et d'aluminium qui se volatilise et se condense à l'état liquide dans le vase récipient supérieur; il se dégage même toujours, pendant les opérations, du chlorure de silicium formé aux dépens de la silice qu'attaquent simultanément le charbon et le chlore. On comprend enfin que tout le temps de la réaction il se dégage de l'oxyde de carbone provenant de la réduction par le charbon de l'alumine et de la silice. On peut faire dans chaque cylindre deux opérations en vingt-quatre heures.

Le chlorure double de sodium et d'aluminium s'étant pris en masse cristalline par le refroidissement, on le casse en morceaux et on le conserve en vase clos pour s'en servir dans la fabrication de l'aluminium décrite plus loin.

4. Fabrication du sodium.

Davy le premier est parvenu à extraire sous l'influence d'un courant électrique le sodium de la soude; Gay-Lussac et Thénard ont décomposé la soude par le fer à une haute température; enfin on préparait naguère le sodium suivant le procédé de Brunner, en décomposant à une température élevée le carbonate de soude, préalablement mêlé intimement avec le charbon en poudre, et condensant la vapeur du métal dans un réfrigérant large aplati, dû à MM. Donny et Mareska. Ces habiles chimistes ont constaté que le potassium et le sodium s'oxydent par l'oxyde de carbone au milieu duquel ils se forment si la température n'est

Digitized by Google

ni très-basse ni très-élevée, surtout lorsque ces métaux en globules offrent une grande surface à l'action du gaz; la principale condition de succès était donc dans la construction d'un récipient étroit à plus large surface qui pût condenser et liquéfier rapidement les vapeurs métalliques ainsi soustraites à l'action oxydante de l'oxyde de carbone. Cependant ils employaient leur récipient à plat et le refroidissaient : M. Henri Sainte-Claire-Deville l'adapte au cylindre à sodium en le posant dans le sens vertical et sans le refroidir : il en résulte que le sodium s'écoule au fur et à mesure de sa condensation, ne présentant à l'oxyde de carbone qu'une très-minime surface. Ainsi condensé à l'état liquide, il résiste parfaitement et se réunit aussitôt; tandis qu'en refroidissant le condensateur on produisait de la *fleur* de sodium qui se brûlait en très-grande partie.

M. Sainte-Claire-Deville a d'ailleurs rendu l'opération manufacturière, en ajoutant au mélange de carbonate de soude et charbon, de la craie qui s'oppose à la fusion et au boursouflement des matières, et concourt à fournir des gaz acide carbonique et oxyde de carbone qui facilitent la vaporisation du sodium (*).

Voici le dosage employé dans la fabrique de MM. Deville et Morin :

Carbonate de soude sec.....	1000	1625
Carbonate de chaux desséché pulvérulent.....	175	
Charbon (houille de Charleroi en poudre).....	450	

Le carbonate de soude doit être aussi pur que celui obtenu en desséchant des cristaux de belle qualité commerciale, sa composition alors se représente ainsi : NaO,CO^2. Le carbonate de chaux est obtenu en lavant, desséchant et réduisant en poudre un calcaire pur. La houille de Charleroi présente sur le charbon végétal ordinaire l'avantage d'ajouter des produits gazeux réducteurs, hydrogène carboné et carbures d'hydrogène.

Les cylindres distillatoires sont construits en forte tôle ayant 5 à 6 millimètres d'épaisseur, courbée, percée et rivée mécaniquement à froid; ils ont 12 cent. de diamètre, 80 cent. de longueur, et sont à volonté fermés à chaque bout par un obturateur en fonte (**).

Ces cylindres, chargés avec le mélange, sont chauffés le plus

(*) M. Tissier a proposé de substituer au carbonate de chaux un excès de charbon.

(**) Les charges suivantes sont préparées d'avance dans des cartouches afin de faciliter la manipulation. On employa d'abord comme vases distillatoires

Digitized by Google

régulièrement possible à la température du rouge blanc dans un four au-dessus d'un large foyer et sous une voûte, de chaque côté de laquelle les produits de la combustion redescendent dans une cheminée traînante.

Les deux obturateurs en avant, percés à leur partie supérieure, présentent un trou circulaire recevant un ajutage par lequel se dégagent les vapeurs et les gaz; ce sont d'abord quelques traces de vapeur d'eau, puis des hydro-carbures et hydrogène carbonés de la houille, puis de l'oxyde de carbone provenant de la réduction de l'acide carbonique des carbonates et de l'oxydation du carbone entraînant des particules charbonneuses. Ces gaz allumés donnent une flamme rougeâtre qui change d'aspect et devient un peu bleuâtre dès qu'il s'y mêle de la vapeur de sodium. C'est alors que l'on adapte à chacune des ouvertures des deux obturateurs le tube court fixé de l'autre bout à un large réfrigérant aplati en fer, à minces parois (4 millimètres d'épaisseur), ne laissant entre les deux plaques qu'un intervalle de 5 millimètres suivant le système de MM. Donny et Mareska si heureusement modifié par M. Deville. Le but qu'on se propose d'atteindre est un abaissement subit de la température du rouge blanc au rouge sombre ou au-dessous, car dans le premier cas on obtient un dégagement simultané d'oxyde de carbone gazeux et de vapeurs de sodium condensables dans le deuxième cas; tandis que si la transition s'effectuait lentement, on n'obtiendrait à la température intermédiaire du rouge vif, par une réaction nouvelle, que de la soude et du charbon (ou des composés à base de soude : rhodizonate, croconate de soude, etc.); le sodium condensé dans le réfrigérant maintenu dans un plan vertical s'écoule au bas sous forme liquide et tombe dans un récipient à demi rempli d'huile de naphte ou d'*huile lourde* de schiste (*voy.* fin du 2e volume la fabrication de cette huile). Un fil de fer qui traverse le réfrigérant et pénètre dans l'ajutage permet en l'agitant de temps à autre d'éviter les obstructions. L'opération dure environ 2 heures à partir du moment où les gaz combustibles peuvent être enflammés. Avant de procéder à une nouvelle charge on nettoie les cylindres à l'aide d'une raclette en fer.

Lorsque les deux tubes ont été chargés avec 11 kilogrammes

---

les bouteilles en fer contenant le mercure importé en France; mais leur prix est trop élevé depuis qu'on les exporte en assez grand nombre pour expédier le mercure en Californie et depuis que la fabrication du sodium a fait rechercher ces vases distillatoires.

Digitized by Google

du mélange (5k,5 pour chacun d'eux), on recueille 1k,200gr de sodium brut qui se solidifie en tombant dans l'huile, ou que l'on coule dans une lingotière en fonte; on le conserve immergé dans l'huile de naphte ou de schiste. Il reste dans le réfrigérant des concrétions de soude et de chaux entraînées en poussière retenant un peu de sodium.

On détache ce mélange à l'aide d'un ciseau aciéré, après avoir ouvert le réfrigérant, dont les deux parties étaient maintenues serrées par des étriers à boulons filetés (ou à vis). Ces grattures, soumises à la fusion, donnent encore beaucoup de sodium.

En somme, on obtient de 1200 grammes de sodium brut 1100 grammes de sodium épuré, coulé en lingots, ce qui représente un peu plus que 0,2 du poids du mélange employé; le sodium ainsi obtenu coûte, y compris le bénéfice de fabrication, environ 10 francs le kilogr. au lieu de 1000 francs qu'il valait naguère.

L'un des principaux éléments de la dépense consiste dans les cylindres en tôle qu'il faut renouveler après deux opérations. On pourrait, d'après MM. Deville et Morin, tripler leur durée en les enveloppant d'un bon lut d'argile réfractaire, et les chauffant sur la sole d'un four à réverbère; cette amélioration pourra être réalisée lorsque la consommation de l'aluminium permettra de préparer le sodium sur une plus grande échelle. Il est très-probable qu'alors on pourra l'obtenir au prix de 5 ou 6 francs le kilogr., et que les services déjà rendus à la science en facilitant les travaux des laboratoires de chimie deviendront plus importants encore.

On sait que le sodium à la température ordinaire est un métal mou, facile à couper; sa section offre un aspect métallique, d'un blanc d'argent, qui se ternit aussitôt. A une basse température, il acquiert une texture cristalline et devient cassant. Chauffé, il se fond à 90° et entre en ébullition à la température rouge.

Projeté sur l'eau, le sodium la décompose : il brûle alors en s'unissant à l'oxygène et formant de la soude sans enflammer l'hydrogène, parce qu'en se déplaçant il ne peut élever assez la température; mais si l'eau est rendue mucilagineuse par de la gomme, le déplacement étant entravé, la chaleur se dissémine bien plus lentement et la température peut s'élever au point d'occasionner l'inflammation de l'hydrogène. Il est, en tout cas, important d'éviter pendant les opérations tout contact du

Digitized by Google

sodium avec l'eau, et même, autant que possible, avec l'air humide.

Aluminium. — Dans les conditions économiques instituées par M. Deville, on obtient ce métal en réduisant le chlorure d'aluminium au moyen du sodium qui s'y substitue et d'un fondant qui facilite la réunion des globules métalliques ainsi que les réactions auxquelles il prend part lui-même.

Voici le dosage employé pour la charge du four :

Chlorure double de sodium et d'aluminium	110 k.
Cryolithe (*)	40
Sodium	35

Les deux premières substances sont pulvérisées et bien mélangées; on y ajoute, au moment de la charge, le sodium coupé en morceaux et l'on complète le mélange.

Le four à réverbère dans lequel la réaction s'effectue ressemble à celui que nous avons décrit, page 388, pour la fabrication de la soude; mais ses dimensions sont bien moindres (**). Il présente cette particularité remarquable, que la flamme du foyer chauffant ordinairement toute la voûte et toute la sole et se rendant vers l'extrémité opposée au foyer dans deux carneaux latéraux pour redescendre dans la cheminée traînante, peut, à l'aide de deux registres alternativement ouverts et clos, être dirigée à volonté dans cette cheminée directement, en passant du foyer dans un large carneau pratiqué au milieu de l'autel dont on a doublé, à cet effet, l'épaisseur.

La porte au bout du four est close par deux briques superposées que l'on peut déplacer successivement à la fin de l'opération; il n'y a pas de portes latérales.

Avant de commencer la charge, on echauffe tout l'intérieur du four jusqu'à la température rouge blanc, ou de la fusion de l'argent. Alors on ouvre le registre correspondant au carneau

(*) La cryolithe est un fluorure double de sodium et d'aluminium.

(**) La sole elliptique a seulement 80 c. de longueur, entre l'autel et le bout opposé, et 50 c. de large; la grille du foyer, 60 c. sur 50. Les briques employées à construire le four doivent être en argile réfractaire et très-compactes; on pourrait rendre ses parois, et notamment la sole, moins attaquables au moyen d'un enduit employé par M. Deville pour garantir la silice des creusets contre l'action du sodium et du fluôrure de calcium. Cet enduit, formé de 4 d'alumine calcinée, plus 1 d'aluminate de chaux en poudre fine, passé au tamis de soie, agglomérés avec un peu d'eau, est introduit dans les joints et lisse à la truelle.

Digitized by Google

qui traverse l'autel, et l'on ferme le registre à l'autre bout du four; puis ouvrant un carneau vertical pratiqué dans l'épaisseur de la voûte, au-dessus du milieu de la sole, on y jette pêle-mêle toute la charge, qui tombe sans pouvoir être partiellement entraînée dans le courant de flamme et sans avoir le contact de l'air que ce courant intercepte : la fusion commence; aussitôt on rétablit le courant normal en ouvrant le deuxième registre et fermant le premier, celui qui correspond à l'autel.

L'opération dure environ 3 heures et demie, pendant lesquelles le sodium se substitue graduellement à l'aluminium; au fur et à mesure de sa séparation, ce dernier métal se précipite en gouttelettes qui se rassemblent et se déposent sur la sole, tandis que le chlorure de sodium formé s'ajoute au chlorure semblable contenu dans le mélange, également liquéfié avec le fluorure de calcium.

Une partie des chlorures est entraînée en vapeurs dans le courant de flamme; mais il en doit rester assez pour envelopper et couvrir, avec le fluorure de calcium fondu, l'aluminium qui se sépare. Cependant une partie de celui-ci et du sodium se trouvent brûlés et occasionnent ainsi des déperditions inévitables.

Le moment d'extraire les produits du four étant arrivé, on déplace d'abord la brique fermant la partie supérieure de la porte du bout du four opposé au foyer; les portions les moins lourdes de la masse fluide se décantent spontanément par cette ouverture; elles coulent sur une plaque inclinée en fonte, formant bavette au bout de l'embrasure, et tombent dans une caisse peu profonde, en tôle, portée par un chariot roulant sur un petit chemin de fer. Lorsque l'écoulement des matières salines cesse, on retire le chariot, que l'on remplace immédiatement par un autre, portant une caisse vide semblable à la première. Retirant seulement alors la deuxième brique, on fait écouler le métal fondu dans une bassine de fonte, et on le coule en lingotières, puis on recueille les dernières scories dans un pot de fonte où l'on trouve encore un culot de quelques centaines de grammes, plus des globules qu'on sépare à l'aide du tamisage après avoir pulvérisé les scories. Celles-ci, outre le chlorure de sodium soluble, renferment des matières insolubles, parmi lesquelles le fluorure d'aluminium peut être extrait par lavage ou volatilisation.

Les grenailles, ainsi que les masses d'aluminium métallique refondues dans un grand creuset, s'affinent par liquation ou

Digitized by Google

dépôt spontané des alliages ou métaux plus lourds que lui ; on décante alors, pour le couler dans une lingotière usuelle. Une opération donne, pour le mélange ci-dessus indiqué, 10 kilogr. d'aluminium métallique.

5. Principales propriétés de l'aluminium.

L'aluminium pur offre un aspect métallique d'un beau mat lorsqu'on l'a soumis un instant à un décapage superficiel dans la potasse fondue; puis, plongé dans l'eau et immergé aussitôt après dans l'acide azotique, où il peut séjourner davantage sans inconvénient, sa teinte un peu bleuâtre contraste avec le blanc brillant ou mat de l'argent. Sonore comme du cristal, il est le plus léger des métaux usuels, comme on peut le remarquer dans le tableau comparatif suivant, tracé suivant l'ordre des densités.

1. Platine		21,5		6. Fer	7,7	à	7,9
2. Or		19,5		7. Étain	7,29		
3. Plomb		11,445		8. Zinc	6,8	à	7,2
4. Argent		10,5			(coulé)		(laminé)
5. Cuivre	8,8	à 8,96		9. Aluminium	2,56		2,66

Si l'on compare les prix de l'argent et de l'aluminium, on trouve qu'à quantité égale en poids, l'argent coûte, en nombres ronds, 2 (200 fr. le kilogr.), et l'aluminium, 1 (ou 100 fr. le kilogr.), bénéfice de fabrication compris). A volume égal, les rapports sont très-différents, ou comme 8, prix de l'argent, est à 1, prix de l'aluminium, puisque l'argent, à volume égal, pèse sensiblement quatre fois plus. L'aluminium est très-malléable, il peut être étiré en fils fins et laminé très-mince; mais les fils très-fins qu'on obtient ainsi se sont écrouis, et pour leur rendre la souplesse il faut les recuire avec ménagement, de façon à éviter d'atteindre la température de sa fusion. Sa dureté est sensiblement égale à celle de l'argent. La température de fusion de l'aluminium, évaluée à $+ 750^0$, est intermédiaire entre celle de l'argent, 1000^0, et celle du zinc, 500^0. Il cristallise très-facilement par un refroidissement ménagé; ses cristaux sont octaédriques.

Le métal nouveau s'amalgame difficilement avec le mercure, et il est également difficile de le souder avec d'autres métaux ou leurs alliages. Les alliages de 25 d'aluminium pour 100 de zinc ou de 5 d'aluminium pour 100 d'étain sont plus fusibles que l'aluminium et peuvent être employés comme soudure,

Digitized by Google

mais ils sont peu malléables. Le poids équivalent de l'aluminium = 171,77.

L'aluminium a une grande capacité pour la chaleur; aussi peut-il se mouler exactement, bien qu'il ne soit pas très-fluide: si l'on forme une masselotte volumineuse, il résiste assez de temps à la solidification pour pénétrer graduellement dans tous les détails des moules en prenant d'ailleurs un retrait assez considérable.

Sa faculté conductrice pour l'électricité a été estimée huit fois aussi grande que celle du fer; il n'est pas attirable à l'aimant.

L'air est sans action sensible sur lui aux différentes températures, depuis 0° jusqu'à celle de la coupellation de l'argent.

L'eau ne l'attaque pas davantage de 0° à + 500°.

L'acide sulfhydrique ne le brunit pas, tandis qu'il forme rapidement avec l'argent un sulfure noir qui donne aux pièces d'argenterie des teintes irisées, brunes, graduellement plus foncées.

A froid, l'acide sulfurique attaque peu l'aluminium.

Dans les mêmes conditions, ce métal résiste à l'acide azotique monohydraté et à 4 équivalents d'eau, qui l'attaquent lentement à chaud.

L'acide acétique et le sel marin dissous réagissent lentement sur l'aluminium, lorsqu'ils sont réunis.

Le soufre, le carbone, l'hydrogène et l'azote laissent intact l'aluminium, tandis qu'il est énergiquement attaqué par le chlore.

Sous les différentes formes de vapeurs et de solutions plus ou moins étendues, l'acide chlorhydrique agit énergiquement sur l'aluminium. Si ce métal contient du silicium, il se dégage de l'hydrogène silicié (*); l'aluminium résiste à la soude et à la potasse monohydratées, fondues à chaud; mais ces bases en dissolution aqueuse l'attaquent en produisant par la décomposition de l'eau un dégagement d'hydrogène et de l'alumine qui

(*) L'aluminium seul n'attaque pas les creusets ordinaires, parce qu'il ne s'établit pas de contact entre le métal et les parois du vase; mais si l'on ajoute un fondant, le contact s'établit et l'aluminium réagissant sur la silice produit de l'alumine et du silicium; celui-ci s'unit au métal et altère sa qualité.

On aurait sans doute intérêt à construire la sole du four, où s'effectue la réduction, en briques d'alumine, ce qui semblerait praticable en employant à la préparation de cette *terre* le minerai des Baux. (*Voy.* l'article SOUDE.)

Digitized by Google

s'unit à la base alcaline ; l'eau de chaux attaque l'aluminium, il se produit un aluminate de chaux précipité.

Parmi les alliages que l'on est parvenu à réaliser, nous citerons :

1° Le bronze d'une belle couleur d'or, contenant 10 d'aluminium et 90 de cuivre, qui, étiré en fils, est remarquable par sa ténacité dépassant de moitié celle du fer, essayée comparativement sous la même forme ; ce bronze très-dur offre une grande résistance au frottement, qui permet de l'employer avec avantage pour confectionner des coussinets ;

2° L'alliage formé avec 3 de cuivre et 97 d'aluminium, plus blanc que le métal et plus convenable pour être ciselé ;

3° Le composé obtenu en unissant 4 d'argent à 96 d'aluminium qui sert à confectionner l'argenterie de table.

6. Principales applications de l'aluminium.

C'est surtout dans la confection d'objets de luxe, variés, obtenus par le moulage ou la ciselure, offrant un aspect mat ou brillant, que l'on a jusqu'ici plus fréquemment employé l'aluminium. On en confectionne des montures de bijoux, des bracelets, peignes, tabatières, petits portefeuilles, figurines, bronzes d'art, garnitures de pendules, divers sujets de sculptures, ornés de quelques filets d'or, pour des surtouts de tables et pièces d'orfévrerie, et qui se distinguent par leur légèreté et leur inaltérabilité dans les endroits où l'air contient de l'acide sulfhydrique, des réflecteurs pour le gaz, exposés à de pareilles émanations, des montures et tubes emboutis pour lorgnettes et lunettes qu'on veut rendre plus légères, les aigles et ornements métalliques qui surmontent la hampe des drapeaux, des incrustations de marqueterie, quelques ustensiles chirurgicaux réunissant une grande ténacité à une légèreté utile, notamment des tubes dorés pour entretenir la respiration par un passage artificiel de l'air atmosphérique ; médailles et jetons, quelques instruments de précision et des fils étirés, offrant une ténacité très-grande, des plumes métalliques plus résistantes que les plumes en acier à l'action des encres usuelles ; des couverts, capsules, casseroles, timballes à faire cuire les œufs, timbres sonores, candélabres ; flambeaux et bougeoirs légers. Suivant M. Lissajous, la grande sonorité de l'aluminium permet de l'employer pour fabriquer des diapasons.

Le bronze d'aluminium à 0,90 de cuivre sert à fabriquer des fils

Digitized by Google

métalliques et des coussinets très-résistants. On emploie ce bronze pour confectionner divers ustensiles de table offrant un poli très-doux et brillant, imitant l'or et se conservant en bon état, à la condition de les entretenir bien propres et d'éviter, comme on doit d'ailleurs le faire, même pour l'argenterie ordinaire, de les laisser en contact prolongé avec les substances alimentaires acides, telles que la salade, par exemple.

Lorsque le prix de l'aluminium aura atteint la limite du bon marché commercial, il permettra sans doute de substituer à notre lourde monnaie de cuivre une monnaie légère d'un aspect et d'un maniement agréables.

Digitized by Google

IODE, BRÔME, IODURES ET SELS DES VARECHS.

1. INDUSTRIE DITE DES VARECHS. — 2. ÉTAT NATUREL. — 3. HISTORIQUE. — 4. PROPRIÉTÉS DE L'IODE. — 5. BRÔME : HISTORIQUE ET PROPRIÉTÉS. — 6. FABRICATION DES SELS ET PRODUITS DES VARECHS. — 7. CARACTÈRES ET ESSAI DE L'IODE COMMERCIAL. — 8. EXTRACTION DU BRÔME. — 9. PRÉPARATION DE L'IODURE ET DU BRÔMURE DE POTASSIUM. — 10. PRODUITS OBTENUS ANNUELLEMENT DU TRAITEMENT DES SOUDES BRUTES DES VARECHS. — 11. APPLICATIONS DES PRODUITS DES VARECHS.

1. Industrie dite des varechs.

L'industrie qui s'exerce sur les produits de l'incinération des varechs (fucus, algues marines) a pour but principal l'extraction de l'iode; mais elle donne aussi, en moindre proportion, un deuxième corps simple, le brôme, dont la consommation est plus limitée; elle procure en outre des quantités considérables de sel marin, de sulfate de potasse et de chlorure de potassium : tous ces produits doivent donc être compris dans la description de la fabrication et du traitement des *soudes de varechs*. Ce dernier nom, sous lequel on désigne la matière première, est mal choisi, car ni la soude ni le carbonate de soude ne figurent parmi les produits variés qu'on en tire : ils y existent en si faible proportion, qu'on ne les extrait pas; on annule même leurs propriétés alcalines en les saturant par l'acide sulfurique. Nous indiquerons l'état où se trouvent dans la nature l'iode et le brôme, l'historique de leur découverte, et nous rappellerons celles de leurs propriétés qui sont utiles à l'intelligence des procédés d'extraction et des applications principales.

2. État naturel.

On n'a rencontré jusqu'à ce jour ni l'iode ni le brôme à l'état libre dans la nature. A l'état d'iodures et de brômures, ils font partie des composés dissous dans l'eau de la mer en si faibles proportions qu'en analysant cette eau, on n'en avait pas, naguère, tenu compte; mais, sous l'influence des forces électives de la végétation, ils s'accumulent dans les organismes des fucus avec d'autres composés solubles (chlorures de sodium et de potassium, sulfate de potasse) : aussi les trouve-t-on dans ces végétaux en proportions beaucoup plus grandes que dans l'eau

Digitized by Google

de mer, et dans des rapports très-différents. Les iodures ont été observés dans le *Zostera marina* (plante marine phanérogame, monocotylée) sur les plages de Granville et de Marseille; dans quelques polypiers; chez plusieurs mollusques de mer, les *doris*, *vénus*, *huîtres;* dans les éponges, dans les eaux de Voghera (Angelini), de Castelnuovo d'Asti (Cantu), d'une saline d'Antioquia (Boussingault), dans le sel de Bex (Charpentier), enfin dans les minerais d'argent de Mexico (Vauquelin). M. Chatin a découvert la présence de l'iode dans les plantes qui végètent au milieu de la plupart des eaux courantes, douces ou salées, et en minimes proportions dans l'air atmosphérique; M. Bussy a trouvé 2 dix-millièmes de ce corps dans les liquides provenant de la condensation des vapeurs de la houille distillée (eaux des usines à gaz d'éclairage). On a indiqué la présence du brôme, en proportion double, dans les mêmes liquides. Ces deux corps se trouvent donc dans les houilles de Mons et d'Anzin, de Commentry et de l'Allier, employées à la fabrication du gaz; il est probable que la plupart des houilles présenteront des faits analogues. L'eau de la mer Morte où se concentrent plusieurs composés salins pourra devenir une source abondante de brôme (*voy.* sa composition, page 65). On a rencontré l'iode à l'état d'iodate et d'iodure dans l'azotate de soude du Pérou.

Les brômures coexistent sans doute dans la plupart des substances qui contiennent des iodures : on les a trouvés dans les produits de plusieurs salines, dans les éponges et dans diverses eaux minérales. On peut dire que, généralement, le chlore, le brôme et l'iode se rencontrent ensemble dans les productions naturelles. Cependant M. Doméyko a trouvé dans une mine du Chili de l'iodure d'argent exempt de chlorure et de brômure.

3. Historique.

Un habile manufacturier, Courtois, traitait en 1811 les sels extraits des cendres des varechs, afin d'appliquer à la fabrication du salpêtre les composés qui fournissent de la potasse (chlorure de potassium, sulfate de potasse), et de livrer le sel marin au commerce. Essayant, à cette époque, de décomposer les eaux mères par l'acide sulfurique (*), il découvrit l'iode dans les pro-

(*) *Annales de chimie*, 1813, tome LXXXVIII, p. 304.

Digitized by Google

duits de la distillation. Gay-Lussac, à qui Courtois soumit ce corps nouveau, fit connaître, dans un travail classique, sa véritable nature, ses propriétés et ses remarquables analogies avec le chlore.

4. Propriétés de l'iode.

La belle couleur violette de la vapeur que forme ce corps simple, surtout à la température de 50 à 60°, lui fit donner le nom qu'il porte (ἰῶδης, violet). L'iode est solide à la température ordinaire; il affecte la forme lamelleuse, rhomboïdale ou octaédrique; il offre un aspect métallique, une couleur brune foncée; son opacité est telle que les lamelles cristallines aiguës qui se forment sous le microscope avec une épaisseur moindre qu'un demi-millième de millimètre n'ont aucune translucidité. A la température de + 15° l'iode pèse 4,950, l'eau pesant 1,000 sous un égal volume; il fond à + 107°, forme un liquide noir et bout vers 180°; la densité de sa vapeur = 8,716. On comprend que cette vapeur doive se précipiter rapidement dans l'air atmosphérique, puisqu'elle est plus de 8 fois $\frac{1}{2}$ aussi lourde que l'air. L'iode a une tension telle, même à la température ordinaire, que son odeur est forte et que sa vapeur attaque toutes les membranes animales comme les vessies dont on recouvre parfois les flacons qui le contiennent; il forme des combinaisons de couleur orangée brune, caractéristiques, avec les matières azotées de l'organisme; par son énergie sur nos organes, il devient un poison violent, même en faibles doses; aussi ne l'emploie-t-on qu'avec ménagement en médecine et presque toujours à l'état de mélanges ou de combinaisons; ses vapeurs sont beaucoup plus abondantes vers 45 à 50° et manifestent leur présence, à cette température, dans l'air des vases diaphanes, par une belle couleur violette. L'eau en ébullition entraîne dans sa vapeur une grande quantité d'iode; l'iode volatilisé dans l'air à différentes températures se réunit (ou se sublime) sous des formes cristallines; il peut également cristalliser en se déposant de ses solutions, lors même qu'on le précipite brusquement par l'eau de sa solution alcoolique : ce précipité, vu sous le microscope, se compose de lamelles allongées terminées en pointe.

La saveur de l'iode est âcre et forte, bien que sa solubilité soit faible au point que l'eau pure n'en dissolve que la sept-millième partie de son poids; l'eau contenant des iodures ou de l'acide iodhydrique ou de l'alcool dissout de plus grandes quantités

Digitized by Google

d'iode et acquiert alors une couleur orangée plus ou moins brune. Son affinité, faible pour l'oxygène, est au contraire très-grande pour l'hydrogène (moindre cependant que celle du brôme, et à plus forte raison que celle du chlore); son poids équivalent est représenté par 158,2. Une des propriétés caractéristiques les plus remarquables de l'iode, découverte par Colin et M. Gauthier de Claubry, est la coloration bleue indigo que ses solutions aqueuses ou alcooliques développent sur l'amidon hydraté, et qui font de ce principe immédiat et du corps simple deux réactifs réciproques d'une grande sensibilité et d'un fréquent usage dans les laboratoires de chimie, ainsi que dans plusieurs des industries qui s'exercent sur les fécules amylacées et les applications des produits de leurs transformations (*).

L'iode est soluble dans le sulfure de carbone qui l'enlève à un liquide aqueux et acquiert ainsi une belle coloration violette : on se sert de cette propriété pour constater la présence de l'iode dans une solution d'iodure alcalin, dont on précipite l'iode par une goutte de chlore ou dans une solution d'iodate, dont on réduit l'iode par une goutte d'acide sulfureux.

L'alcool dissout de grandes proportions d'iode et donne à l'eau la propriété d'en dissoudre d'autant plus qu'elle est plus alcoolisée (*voy.* plus loin l'extraction des sels, de l'iode et du brôme des varechs).

5. Brôme : historique et propriétés.

Jusqu'en 1826 on ignora l'existence du brôme : bien qu'il s'en trouvât dans les varechs près d'un dixième du poids de l'iode, on n'y avait pas reconnu sa présence. M. Balard découvrit le brôme en étudiant la composition des eaux mères provenant du salinage des eaux de la Méditerranée, et il fit l'histoire complète des propriétés de ce nouveau corps simple, qui dès lors vint s'interposer entre le chlore et l'iode.

Le brôme est liquide à la température ordinaire; rouge orangé ou brun très-intense vu par réflexion, il se montre rouge hyacinthe vu en couche mince et par transmission ; son odeur, forte et désagréable, lui a fait donner son nom (du mot grec βρῶμος, mauvaise odeur); son poids spécifique est égal à 2,970, ou près

(*) Un léger excès de solution amylacée fait disparaître la coloration : c'est là un caractère distinctif très-important, qui permet d'éviter qu'on ne confonde cette coloration avec la même couleur produite par d'autres réactions.

Digitized by Google

de trois fois aussi grand que celui de l'eau, il bout à + 63°; la densité de sa vapeur = 5,393; il a une saveur très-caustique. Le brôme est vénéneux, car il attaque fortement les matières organiques; il corrode la peau et la teint en jaune orangé; à 7,3 au-dessous de zéro, il se prend en une masse cristalline feuilletée. A la température ordinaire, sa tension est si forte, que sa vapeur se répand très-vite dans de grands espaces. Il faut donc user de précautions attentives dans les transvasements de ce liquide. On met obstacle à cette cause de diffusion du brôme en le conservant dans des flacons, sous une couche d'acide sulfurique à 64° qui en dissout à peine des traces. Le brôme est un peu soluble dans l'eau, davantage dans l'alcool; l'éther en dissout de fortes proportions. L'affinité du brôme pour l'oxygène est faible, tandis que, de même que le chlore, il a une forte tendance à se combiner avec l'hydrogène : pour s'en emparer, il décompose une foule de substances organiques et de gaz hydrogénés; son énergie, sous ce rapport, est intermédiaire entre celle du chlore, qui est plus forte, et celle de l'iode, qui est plus faible; son poids équivalent est représenté par 978,3.

Le brôme forme avec l'eau un hydrate coloré en rouge orangé brun plus stable que l'hydrate de chlore; cet hydrate cristallise seulement à 0° et ne se détruit que vers 16 à 20°. Le sulfure de carbone et le chloroforme dissolvent le brôme et peuvent l'enlever à une solution aqueuse en se colorant eux-mêmes en jaune orangé.

6. Fabrication des sels et produits des varechs.

Cette industrie acquit une importance notable après la découverte de l'iode; elle a reçu de nouveaux développements depuis les applications de l'iode et du brôme à la photographie : elle occupe actuellement plus de 3000 ouvriers pour la récolte des fucus, la dessiccation et l'incinération de ces plantes.

Récolte du goëmon. — La récolte du goëmon (nom vulgaire de ces algues) avait lieu de temps immémorial sur les côtes du département de la Manche, et s'y fait encore pour l'emploi direct de ces débris végétaux en toute saison pour ceux que la mer rejette; en mars, avril, septembre et octobre, durant les reflux de la mer, quant à ceux que l'on arrache aux roches. Les produits de ces récoltes sont transportés comme engrais sur les terres en culture ou livrés à l'incinération.

Depuis plusieurs siècles, une partie des varechs desséchés au

Digitized by Google

soleil et mis en meules, tous les ans, à l'automne, est incinérée, dans des petites fosses maçonnées, en suivant des procédés semblables à ceux que nous avons décrits en parlant de la fabrication des soudes et des potasses naturelles (*).

Les soudes brutes des différents varechs, en masses grisâtres, poreuses, contiennent en moyenne 2 centièmes de carbonate de soude, 33 à 68 des sels solubles (**) indiqués plus loin, et 42 à 67 de composés insolubles (carbonate de chaux, chaux, sulfure de calcium, phosphates de chaux et de magnésie, silice, charbon, etc.). La soude de varechs était autrefois employée dans la fabrication du verre commun. On donna plus tard la même destination aux sels solubles extraits de cette soude par le raffinage et qui purent même entrer dans la composition des verres à vitres et de la gobeletterie blanche; dans les deux cas, une partie des chlorures étaient volatilisés durant la fusion ou l'affinage du verre.

Nous avons vu comment Courtois parvint à mieux utiliser les sels solubles en les séparant d'abord les uns des autres, puis en donnant à chacun d'eux une destination spéciale.

Aujourd'hui on opère plus exactement encore cette opération, et l'on tire meilleur parti des eaux mères, notamment dans la fabrique de Cherbourg, montée et dirigée par MM. Cournerie père et fils.

(*) Dernièrement M. Moride a signalé le moyen d'éviter la déperdition d'une notable quantité d'iodure et de brômure en substituant à l'incinération des varechs desséchés une carbonisation en petites meules closes. C'est un procédé semblable à celui que l'on emploie dans les laboratoires lorsque, pour éviter la volatilisation des chlorures ou iodures alcalins, on carbonise d'abord les substances organiques, puis on les lave et on les dessèche avant d'effectuer leur incinération.

(**) Voici les proportions de sels solubles constatées par M. Malaguti dans les cendres de plusieurs de ces algues :

Fucus canaliculosus.....	0,75	Fucus serratus.....	0,41
» vesiculosus.....	0,53	Ulva compressa	0,41
» nodosus.....	0,61	Fucus céramoïdes.....	0,35

Les cendres des fucus serratus et céramoïdes contenaient 0,00001 d'argent.

M. Golfier-Besseyre, dans un travail intéressant (*Annales de chimie*, 3e série, tome XXXIII) sur la composition de 34 échantillons de *soudes* de varechs provenant d'un égal nombre de localités différentes (Pas-de-Calais, Seine-Inférieure, Manche, Finistère, Vendée, Var), indique des différences notables entre les proportions des sels de potasse, de soude, de l'iode et du brôme.

Les sels solubles ont varié entre les limites de 20,5 à 76,8 pour 100. L'iode, ou son équivalent en iodure de potassium, qui formait seulement des traces dans plusieurs, atteignait de 5 millièmes à 22 millièmes dans les autres soudes brutes.

Digitized by Google

Lixiviation des soudes et séparation des sels. — Les soudes brutes achetées aux paysans sont essayées, afin de constater au moins la proportion des sels solubles : non-seulement les différentes espèces et variétés de fucus donnent des quantités différentes de cendres, et il se trouve, dans celles-ci, plus ou moins de composés solubles, variables dans leurs rapports entre eux ; mais encore il arrive que, par négligence ou par cupidité, on laisse durant l'incinération des substances terreuses s'introduire dans les soudes, ou que même on y ajoute à dessein des quantités notables de ces matières étrangères.

Les soudes brutes sont mises en magasin ; le travail journalier a lieu de la manière suivante :

La soude est d'abord pilée grossièrement au moyen d'un large merlin de fer sur une épaisse plate-forme en fonte ; ce travail est exécuté à la main, la soude brute étant assez friable.

On remplit aux deux tiers de leur capacité des filtres rectangulaires en tôle, à faux fonds troués ; ces filtres sont disposés deux à deux au nombre de six paires ; dès qu'une couple de filtres est remplie, et tandis que l'on prépare l'autre, on fait arriver, à l'aide d'un robinet, l'eau sur la soude, jusqu'à ce que le niveau du liquide s'élève de quelques centimètres au-dessus de la matière solide (on maintient à ce niveau les liquides dans tous les filtres) ; on ouvre alors un robinet fixé sous le faux fond, et la filtration commence : le liquide s'écoule dans un bassin inférieur d'où on le fait passer, à l'aide d'une pompe, sur la deuxième couple de filtres, qu'on a chargés de soude de la même manière. La solution prend ainsi une plus grande quantité de sels, surtout des chlorures de sodium et de potassium, plus solubles que le sulfate de potasse ; on fait passer la même solution sur les autres filtres, afin de porter sa densité à 31°, et l'on continue le lessivage méthodique jusqu'à ce que la solution s'écoule des deux derniers filtres à 19° Baumé.

Les solutions marquant depuis 31 jusqu'à 19° sont évaporées dans des chaudières étagées, au nombre de trois, comme celles décrites dans le raffinage de la soude (pl. X, fig. 6 et 7) (*). Lorsque les opérations ont été mises en train, d'abord dans les

(*) M. Cournerie a rendu la concentration plus facile en chauffant les chaudières à l'aide de la vapeur circulant dans un double fond, engendrée dans un générateur sous la pression de 5 atmosphères correspondante à la température de 153°.

Digitized by Google

trois chaudières, on remplit ensuite avec les solutions filtrées la chaudière la plus éloignée du foyer; celle-ci fournit la solution qu'elle a concentrée, à la chaudière chauffée directement; la concentration s'y achève et la précipitation commence. Les liqueurs fortes obtenues de la première filtration aux degrés de 31 à 19° laissent précipiter d'abord du sel marin (qui n'est pas beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid, *voy.* p. 399); on décante au siphon, dans un cristallisoir de tôle ou de bois doublé de plomb; par le refroidissement, le chlorure de potassium cristallise en cristaux assez volumineux et sans beaucoup d'adhérence. On peut l'enlever après la décantation des eaux mères. On traite celles-ci comme la première fois; l'ébullition fait précipiter abondamment du sel marin qu'on retire à l'écumoire; on entrepose une deuxième fois l'eau mère dans un cristallisoir et l'on obtient une deuxième cristallisation de chlorure de potassium; une troisième manœuvre semblable fournit encore du sel marin précipité, du chlorure de potassium cristallisé, plus une incrustation de sulfate de potasse adhérente aux parois du cristallisoir.

Quant au marc de soude resté dans les filtres, on continue son épuisement (avec de l'eau ou des solutions faibles d'une précédente opération); il donne des solutions graduellement affaiblies depuis 19 jusqu'à 10°, bien plus chargées de sulfate de potasse que les premières lessives. En traitant ces solutions comme les précédentes, mais dans une autre batterie de trois chaudières, on obtient d'abord du sulfate de potasse par la précipitation; on met à cristalliser le liquide et l'on recueille du chlorure de potassium que l'on sépare du sulfate adhérent aux parois; l'eau mère de nouveau soumise à l'évaporation donne du sel marin précipité, et le liquide mis à cristalliser fournit encore du chlorure de potassium et une incrustation de sulfate de potasse, plus des eaux mères que l'on réunit à celles du premier traitement.

On continue l'épuisement méthodique de la soude brute qui a donné les deux premières lessives, et l'on obtient des solutions graduellement affaiblies depuis 10 jusqu'à 0°; ces petites eaux servent, au lieu d'eau pure, pour recommencer un autre lessivage de soude brute (*).

(*) On peut aussi, tout en divisant l'opération en deux phases : 1° pour les sels plus solubles KCl et NaCl; 2° pour le moins soluble KO,SO^3, lessiver la soude de varechs dans un des appareils à niveau ou étagé, à déplacement méthodique, semblables aux appareils de lessivage de la soude artificielle. (*Voy.* plus haut.)

Digitized by Google

Les sels précipités ou cristallisés par refroidissement doivent être épurés par des lavages méthodiques, chacun sur une série de trois ou quatre filtres. Le sel le plus épuré dans chaque série est égoutté, séché, puis livré au commerce, ainsi que le sel de chacun des autres filtres, à mesure que son épuration parvient au même terme.

On pousse quelquefois l'épuration plus loin dans le but surtout de donner un cachet de pureté à chacun des sels, par la forme cristalline même. Cela est facile : il suffit, relativement au sulfate de potasse et au chlorure de potassium, de les faire redissoudre de manière à en saturer l'eau à la température de l'ébullition ; on filtre à chaud, puis on laisse cristalliser dans de grands bassins ayant jusqu'à 2 mètres de côté : les cristaux sont d'autant plus volumineux que les masses de liquide sont plus grandes.

Quant au sel marin, malgré sa valeur moindre, les traces d'iodure qu'il recèle en peuvent être retirées; c'est en ce sens qu'il est avantageux de l'épurer : on y parvient d'ailleurs sans peine en le faisant dissoudre à froid, laissant déposer et tirant au clair la solution marquant environ 25°; on fait alors bouillir et l'on obtient le sel par précipitation; ce sel lavé et séché est sensiblement pur : les iodures et brômures restent dans les eaux mères.

On pourrait faciliter beaucoup la récolte des sels qui se précipitent au fur et à mesure de l'évaporation : ils sont d'autant plus divisés que l'ébullition est plus vive : leur ténuité est telle parfois qu'ils échappent en grande partie aux écumoirs ordinaires. Dans des circonstances semblables relativement à plusieurs industries, j'ai employé avec succès la disposition suivante, indiquée par la figure 131 ci-contre. Dans une chaudière hémisphérique en fonte BB', chauffée par un foyer A, on immerge, au moment où la précipitation commence, une capsule en tôle qui repose sur trois pieds de fer et se maintient ainsi à 15 centimètres au-dessus du fond : l'ébullition alors met en mouvement rapide le liquide compris dans l'intervalle entre le fond de la chaudière et la capsule,

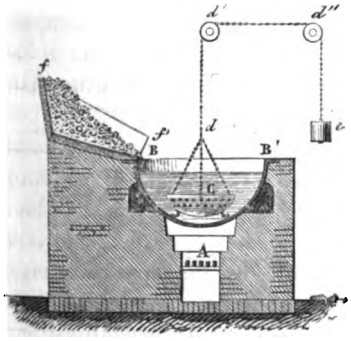


Fig. 131.

Digitized by Google

tandis que dans celle-ci et au-dessus, un repos relatif a lieu. Les particules cristallines successivement amenées dans cet espace se déposent dans la capsule et s'y accumulent au point de former un cône solide au-dessus de ses bords. Tirant alors par une poignée *e* une chaîne *d' dd''*, enroulée sur deux poulies, on soulève jusqu'au-dessus de la chaudière la capsule ainsi chargée, et l'on passe au-dessous, entre ses pieds, deux tringles ou ringards de fer; pendant que le sel s'égoutte par les deux ou trois rangées de trous pratiqués à la moitié supérieure de la capsule, on remplit la chaudière et on laisse l'ébullition y recommencer.

On enlève avec une pelle arrondie tout le sel que contient la capsule C, puis on le dépose dans une caisse à fond incliné *ff'*, doublée de plomb, où l'égouttage s'achève. La capsule est prête à fonctionner de nouveau dès que la précipitation se reproduit.

Les trois sels (chlorure de sodium, chlorure de potassium et sulfate de potasse), avant d'être livrés au commerce, sont desséchés à l'étuve dans un courant d'air chaud, étendus sur des châssis en couches de 5 à 6 centimètres d'épaisseur.

On voit qu'en définitive la séparation des sels tirés de soudes de varechs se fonde sur les différences de solubilité de ces sels entre eux, à froid, et à la température de l'ébullition. Le tableau ci-dessous indique les quantités pondérables de chacun d'eux isolément, dissoutes aux températures de 12 et de 100° dans de l'eau pure; il faut tenir compte de l'influence qu'exerce dans les premières lessives le chlorure de potassium pour rendre le sulfate de potasse moins soluble, et de l'effet du chlorure de sodium rendant pour la deuxième lessive le sulfate de potasse plus soluble qu'il ne serait dans l'eau pure.

	QUANTITÉS DISSOUTES DANS 100 PARTIES D'EAU	
	à + 12° centésimaux.	à + 100° centésimaux.
Sulfate de potasse.....	10,5	27
Chlorure de potassium.....	32	59,4
Chlorure de sodium.....	35,5	40

On peut, sans doute, varier les méthodes de séparation en se basant sur ces différences de solubilité; mais, de quelque façon qu'on s'y prenne, après un certain nombre de cristallisations, les liquides que l'on concentre de nouveau pour obtenir par précipitation (cristallisation à chaud) ou par cristallisation lente, à froid, ces liquides deviennent de plus en plus denses; car les

Digitized by Google

composés solubles (iodures et brômures) en faibles proportions, dans les solutions filtrées, ne peuvent se séparer avant que les liquides en soient saturés; ils se concentrent donc, avec le carbonate de soude, dans les eaux mères dont la densité s'accroît en raison même de leurs proportions. Lorsque ces eaux mères marquent 50 à 55° à l'aréomètre Baumé, on leur fait subir un traitement spécial.

Traitement des eaux mères, extraction de l'iode et du brôme. — Les eaux mères incristallisables contiennent une faible quantité de tous les sels dont on est parvenu à extraire la plus grande partie à l'aide des cristallisations et précipitations à chaud; elles renferment, en outre, tous les composés primitivement en plus faibles doses qui s'y sont accumulés par la concentration : on y trouve du sulfate de potasse, des chlorures de sodium et de potassium, du carbonate de soude, de l'azotate de potasse, des iodures, brômures, sulfures, hyposulfites et sulfites; il existe sans doute des matières organiques et d'autres substances indéterminées.

On peut en extraire l'iode, suivant plusieurs procédés. Le moyen employé d'abord par Courtois consistait à les traiter dans une cornue en verre, munie d'une allonge et d'un ballon rafraîchi. On y ajoutait peu à peu de l'acide sulfurique concentré qui, saturant les carbonates, attaquait les sulfures, hyposulfites, azotates, dégageant des gaz acides carbonique, hypoazotique, chlorhydrique; en élevant la température, il s'y mêlait des traces de chlore, des vapeurs d'acide brômhydrique, de brôme, d'iode et d'un peu d'acide iodhydrique (*). Des vapeurs violettes annonçaient le passage de l'iode, bientôt après condensé dans le ballon en cristaux lamelleux noirs.

On a modifié successivement de plusieurs manières le traitement et les appareils : le docteur Wollaston, afin d'éviter la perte de l'iode dégagé sous forme de gaz acide iodhydrique, ajouta du bioxyde de manganèse après le premier dégagement à froid des gaz par l'acide sulfurique; mais il faut soigneusement ménager la proportion de ce bioxyde qui déterminerait un dégagement de chlore produisant de l'acide iodique ou entraînant

(*) En raison des degrés d'affinité, la réaction de l'acide sulfurique sur les chlorures, brômures, iodures fait dégager presque tout le chlore à l'état d'acide chlorhydrique, du brôme mélangé d'acide brômhydrique et de l'iode avec très-peu d'acide iodhydrique.

Digitized by Google

de l'iode à l'état de chlorure d'iode volatil; en effet, la réaction sur l'iodure de potassium, semblable à celle observée sur les chlorures alcalins dans la préparation du chlore, peut être ainsi représentée :

$$2\,SO^3 + KI + MnO^2 = KO,\ SO^3 + MnO,\ SO^3 + I.$$

Le procédé Courtois, modifié par Wollaston, est encore suivi en Écosse : l'appareil en usage se compose d'une sorte de générateur en plomb, embouti, chauffé dans un bain de sable, muni d'un chapiteau en même métal portant à la partie supérieure un ajutage clos par un bouchon en plomb, et que l'on ouvre à volonté pour introduire successivement les eaux mères à 55°, l'acide sulfurique, puis, lorsque la première effervescence a cessé, l'oxyde de manganèse (environ 0,1 du poids des eaux mères).

Le bec du chapiteau est introduit dans la douille d'un ballon dont le col, opposé diamétralement, entre dans un autre ballon semblablement disposé, en sorte que la condensation des vapeurs d'iode s'effectue dans cette série de ballons horizontalement posés sur un établi. La chaleur doit être bien ménagée, et il peut être avantageux d'ajouter le bioxyde de manganèse en plusieurs fois, afin de prévenir, autant que possible, le dégagement simultané du chlore, du brôme et de l'iode, qui déterminerait la formation d'un composé triple très-volatil, et occasionnerait une déperdition proportionnée. Il reste avec le liquide résidu un peu d'iodure de plomb, probablement aussi des traces de chlorure et de brômure.

On doit à M. Barruel la base du procédé perfectionné dans la fabrique de MM. Cournerie, qui consiste à mélanger avec les eaux mères concentrées, saturées exactement par l'acide sulfurique, 10 pour 100 de leur poids de bioxyde de manganèse, puis à calciner au rouge brun, avec précaution, jusqu'à l'apparition des vapeurs d'iode, afin de transformer les sulfures et hyposulfites en sulfates; cette réaction est complète lorsqu'en opérant sur une petite quantité de la matière délayée dans l'eau, l'acide sulfurique ne fait plus dégager de l'hydrogène sulfuré reconnaissable à son odeur infecte et à sa réaction sur les sels de plomb, qu'il brunit en formant du sulfure de plomb.

La matière calcinée est redissoute dans l'eau, de façon à obtenir une solution marquant 38°, que l'on décante à clair et dont

Digitized by Google

on précipite l'iode en le déplaçant par le chlore ($Cl + KI = KCl + I$) (*).

La solution est, à cet effet, étendue d'eau jusqu'à ce qu'elle marque 25°, puis soumise à une saturation exacte par le chlore que l'on fait dégager au moyen de l'appareil indiqué en AB (fig. 79, p. 355) et qui s'opère dans les mêmes bombonnes; mais le gaz est conduit par le tube C''' dans une jarre en grès où il traverse le liquide en barbotant.

Le but de cette opération est de décomposer l'iodure de potassium et de mettre l'iode en liberté, en substituant le chlore à sa place dans la combinaison avec le potassium. L'iode étant, d'ailleurs, fort peu soluble, se précipite.

Il faut éviter tout défaut comme tout excès de chlore; dans le premier cas, l'iodure non décomposé ne donne pas d'iode, et il en rend une partie soluble; dans le second cas, l'excès de chlore forme de l'acide iodique ou du chlorure d'iode, et même de brôme, composés volatils, susceptibles de cristalliser en se sublimant, qui entraînent en vapeur et font perdre une partie du produit.

Le mieux est d'opérer une exacte saturation et de s'assurer directement qu'un petit échantillon du liquide n'est précipité ni par le chlore, ni par l'iodure de potassium.

Parvenu à ce terme, on laisse l'iode se déposer; on décante la solution, puis on opère des lavages à l'eau, par touillages et décantations répétés, jusqu'à ce que l'eau décantée marque 0° à l'aréomètre; alors on met l'iode dans un vase conique en poterie muni d'un faux fond troué; on pose cette sorte de filtre sur une jarre en grès, on le laisse bien égoutter, puis on le dessèche en le posant sur des feuilles de papier à filtre appuyées elles-mêmes sur une couche épaisse (20 centimètres) de cendres bien sèches, tassées dans une caisse; on recouvre d'une feuille de papier, puis on ferme la caisse avec son couvercle (**).

Lorsque l'humidité est passée dans les cendres, on retire l'iode

---

(*) Plusieurs autres procédés ont été proposés par MM. Soubeiran, Berzélius, Liébig et Tissier; on en trouvera la description dans une intéressante monographie de l'iode publiée par M. Dorvault en 1858 (chez M. Labé).

(**) On peut effectuer cette dessiccation sur des plateaux troués en porcelaine ou en grès, placés dans une étuve, et à l'aide d'un courant d'air chauffé à 25° centésimaux. Il est plus économique encore de procéder à la distillation de l'iode après l'égouttage et sans dessiccation préalable, l'excès d'eau se séparant sans peine dans l'appareil ci-dessous décrit.

Digitized by Google

pour l'épurer par la distillation. Dans toutes ces manipulations, on se sert de spatules, cuillers, etc., en grès, car les métaux usuels seraient attaqués, et l'on prend des précautions afin d'éviter le contact avec la peau, avec l'iode qui l'attaquerait plus ou moins fortement.

Sublimation de l'iode. — Cette opération se fait au moyen de cornues en grès A, A (fig. 89) au nombre de 6, formant deux rangées disposées dos à dos dans un *bain de sable* que contient une caisse de fonte BB chauffée par un foyer C (*). On introduit 20 kilogr. d'iode dans chaque cornue, qu'on pose ensuite dans la caisse; toute la surface et le col sont entourés de sable, afin que la température se maintienne assez élevée jusque dans le col du vase distillatoire, pour éviter que la vapeur d'iode ne s'y condense, ne cristallise et n'obstrue le passage. Par ce motif, la portion du col qui sort du bain de sable doit être très-courte, et s'engager dans une large tubulure d'un récipient ou fontaine D de forme ellipsoïdale, muni d'un couvercle mobile *e*. Le récipient porte une petite tubulure en *f* dans laquelle s'engage un tube *fg* qui conduit les vapeurs aqueuses hors de la pièce où l'on opère; au bas du récipient se trouve un faux fond mobile ou disque *ii* troué, qui permet l'égouttage de l'eau condensée. On peut ménager, par un petit ajutage sous le faux fond, un léger renouvellement d'air qui chasse dans le tube *fg* les vapeurs aqueuses entraînant un peu d'iode.

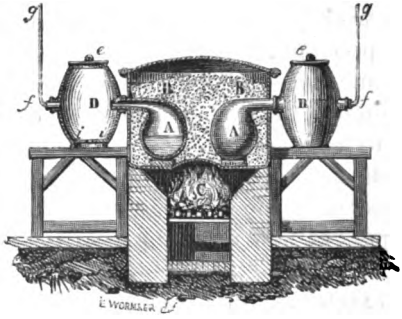


Fig. 132.

Afin d'obtenir des cristaux d'iode plus gros, on reçoit dans le même récipient les produits de plusieurs distillations bien ménagées.

7. Caractères et essai de l'iode commercial.

L'iode sublimé dans cet appareil se présente en cristaux volumineux noirs sous forme de lames rhomboïdales, doués d'un

(*) Dans ces sortes de galères, l'emploi du sable régularise la température en formant un magasin de chaleur.

Digitized by Google

éclat métallique; ses angles et ses facettes garantissent sa pureté, qu'il serait facile, d'ailleurs, de constater, car il doit se volatiliser sans résidu, en belles vapeurs violettes, lorsqu'on le chauffe à 180°. Il est entièrement dissous par l'alcool, et cette solution est complétement décolorée, soit par l'amidon hydraté en excès, soit par une solution de potasse ou de soude.

8. Extraction du brôme.

Les eaux mères, dont on a précipité l'iode par le chlore, sont concentrées dans des vases de plomb recouverts d'un chapiteau. On recueille ainsi à l'aide d'un réfrigérant adapté au bec du chapiteau un peu du produit entraîné par les vapeurs et l'on évite l'insalubrité de ces vapeurs pour les ouvriers. Il est bon d'interposer entre le chapiteau et le réfrigérant une allonge en verre afin de reconnaître le moment où il ne se dégage plus de vapeurs violettes annonçant la présence de l'iode.

Alors on peut s'assurer par l'addition de quelques gouttes de chlore dans un verre à expériences que ces eaux ne contiennent plus d'iode.

Si cette addition donnait une coloration rouge orangé, puis un précipité brun, on ajouterait un peu de chlore dans la cucurbite et l'on obtiendrait de nouveau des vapeurs violettes.

Lorsque l'élimination de l'iode est achevée, on adapte à l'allonge un appareil formé de récipients communiquant entre eux par des tubes rodés à l'émeri, on ajoute dans la cucurbite du bioxyde de manganèse (MnO^2) et de l'acide sulfurique concentré dont les proportions ont dû être déterminées par un essai préalable en petit.

On effectue alors la distillation à l'aide d'une ébullition ménagée; le brôme, plus volatil que l'eau, apparaît bientôt sous forme de vapeurs rutilantes, qui se condensent en un liquide lourd brun orangé coulant dans l'allonge et le premier récipient; celui-ci doit être maintenu froid au moyen de la glace ou même d'un mélange de glace et de sel.

Lorsque le dégagement cesse, on s'assure que tout le brôme est extrait en ajoutant du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique concentré dans la cornue; s'il se dégage encore du brôme par une ébullition légère, on continue jusqu'à cessation des vapeurs orangées.

Le brôme liquide est surnagé d'une couche d'eau que l'on sé-

Digitized by Google

pare en faisant couler par un entonnoir en verre muni d'un robinet : on ferme celui-ci dès que le brôme, étant écoulé, l'eau commence à l'atteindre. On épure facilement le brôme ainsi obtenu en le redistillant et mettant dans le récipient refroidi de l'acide sulfurique qui surnage le produit distillé et prévient son évaporation.

Quant au liquide aqueux retenant du brôme, on extrait celui-ci en le saturant par la potasse ; il se forme du brômure de potassium et du brômate de potasse, on évapore à sec et l'on calcine au rouge sombre afin de tout amener à l'état de brômure de potassium, que l'on décompose par l'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse, afin de mettre le brôme en liberté et de l'obtenir par distillation.

On traite alors le produit de cette concentration des eaux mères dans une cornue en grès avec du manganèse et de l'acide sulfurique ; la distillation donne du brôme, que l'on recueille sous l'acide sulfurique à 64°, afin d'éviter la perte et les dangers des vapeurs de brôme.

---

9. Préparation de l'iodure et du brômure de potassium.

Ces deux sels représentent les combinaisons les plus usuelles de l'iode et du brôme, aussi les prépare-t-on dans les usines qui exploitent les cendres ou *soudes* des varechs.

Iodure de potassium. — On l'obtient en traitant par une solution de potasse caustique l'iode précipité par le chlore et bien lavé. La saturation complète a lieu lorsque ce précipité brun disparaît laissant le liquide incolore : celui-ci contient alors un mélange d'iodure de potassium et d'iodate de potasse ; on l'évapore à siccité, puis on calcine dans un creuset en fonte à la température rouge ; l'iodate, perdant tout son oxygène, est transformé en iodure ; fondu en même temps que l'iodure produit directement, la masse solidifiée par le refroidissement est dissoute dans l'eau et la solution filtrée concentrée à 65° Baumé. L'iodure de potassium se dépose peu à peu en cristaux cubiques blancs diaphanes et volumineux, si la solution est très-légèrement alcaline et la masse de liquide considérable ; on fait égoutter ces cristaux dans des entonnoirs, puis on les fait dessécher étendus sur des plateaux en tôle *vitrifiée* dans une étuve où la température du courant d'air est maintenue de 120 à 125°. On change fréquemment les cristaux de place afin de prévenir leur adhérence ; l'é-

Digitized by Google

vaporation de l'eau interposée rend les cristaux sensiblement opaques et d'un blanc mat.

Malgré leur belle apparence, les cristaux ainsi obtenus renferment en général 2 à 4 centièmes de carbonate de potasse; en outre, j'ai constaté dans tous ces produits livrés au commerce la présence de l'iode à l'état d'iodure de potassium ioduré (*). Il est facile de manifester la présence et la proportion du carbonate de potasse : il suffit de saturer par l'acide sulfurique normal (*voy.* ESSAIS ALCALIMÉTRIQUES); quant à l'iode en excès, on le fait apparaître avec une coloration jaune en ajoutant un léger excès d'acide (**).

L'iodure de potassium pur serait préférable soit comme réactif d'un fréquent usage, soit pour les fréquentes applications médicales. On peut épurer l'iodure de potassium contenant du carbonate de potasse et légèrement ioduré en faisant passer dans sa solution aqueuse un courant d'acide sulfhydrique qui, unissant l'iode à l'hydrogène, forme de l'acide iodhydrique. Si, après avoir fait bouillir pour chasser l'excès d'hydrogène sulfuré, il restait du carbonate de potasse, il faudrait le saturer très-exactement par de l'acide iodhydrique pur et se garder d'ajouter le moindre excès de cet acide très-instable qui, au contact de l'air, donnerait de l'eau et de l'iode; il faudrait alors ajouter l'équivalent de potasse et faire passer un excès d'hydrogène sulfuré; après une saturation très-exacte, il ne reste qu'à concentrer le liquide, laisser cristalliser une ou deux fois, puis égoutter les cristaux.

L'iodure de potassium, à l'état de pureté, ne doit donner ni réaction alcaline au papier rouge de tournesol, ni coloration jaune immédiate par l'addition d'un léger excès d'acide acétique ou sulfurique (***).

(*) *Annales de chimie*, 1865, et *Annales du Conservatoire des arts et métiers*, octobre 1865 et janvier 1866.

(**) Lorsque l'on emploie l'amidon en empois ou dissous pour vérifier si l'iodure ne contient pas d'iode en excès, la présence du carbonate de potasse empêche la formation de l'*iodure* d'amidon et la coloration bleue n'apparaît pas.

(***) L'opinion des chimistes n'était pas unanime sur la question de savoir si les acides faibles ou très-étendus décomposent ou non l'iodure de potassium en solution aqueuse. J'ai démontré que cette décomposition n'a pas lieu immédiatement, ni dans un temps assez long, lorsque le liquide est en vase hermétiquement, clos; mais au contact de l'air la décomposition a toujours lieu. Il se produit un sel de potasse, et de l'iode est mis en liberté, soit directement, soit indirectement, par l'altération de l'acide iodhydrique. Pour donner de ce fait nouveau une élégante démonstration, j'ai délayé 1 gramme de fécule dans

Digitized by Google

Préparation du brômure de potassium. — On traite le brôme par la potasse jusqu'à saturation exacte; on évapore, puis on calcine afin de transformer le brômate en brômure, on fait dissoudre, filtrer, concentrer, enfin on laisse cristalliser, puis les cristaux bien égouttés sont desséchés à l'étuve.

10. Produits obtenus annuellement du traitement des soudes brutes des varechs.

La fabrication des produits des varechs représente annuellement en France l'emploi de 4 500 000 kilogr. de *soude brute*, dont on obtient en moyenne les produits et résidus suivants :

Chlorure de sodium	658 000 kil.
Chlorure de potassium	509 000
Sulfate de potasse	225 000
Iode	9 000
Brôme	700
Résidus humides : 3 500 000 kil. équivalent secs à	2 793 700
Représentant en somme	4 195 400

Les échantillons de la soude brute employée pendant 6 années chez M. Cournerie ont donné en moyenne générale 43,39 pour 100 de sels solubles; le rendement moyen pendant le même espace de temps a été de 37,95 pour 100; les proportions moyennes des sels entre eux sont indiquées dans le tableau suivant, d'après le travail en grand et les analyses de cet habile chimiste manufacturier :

	RÉSULTATS	
	de l'analyse.	du travail en grand.
Chlorure de sodium	44,19	46,00
Sulfate de potasse	17	16,64
Chlorure de potassium	38,81	36,76
	100,00	100,00

25 cent. cubes d'une solution saturée d'iodure de potassium pur très-légèrement acidulée : il s'est produit en quelques instants un magma qui rendit le mélange immobile dans un tube rempli d'air aux 0,9; bientôt on vit sous les influences de l'oxygène, de l'acide, de l'iode devenu libre et de la substance amylacée, celle-ci se colorer en violet à sa superficie; les réactions se propagèrent si lentement ensuite, qu'au bout de six mois le mélange au fond du tube demeurait incolore et translucide.

J'avais été conduit à cette expérience en observant une nouvelle propriété commune à l'iodure et au brômure de potassium : les solutions aqueuses de chacun de ces deux composés saturées à la température de 22 à 24°, neutres ou légèrement alcalines ou acides, agissent sur la fécule à froid et font prendre à ses granulés un volume 25 à 30 fois plus grand. Rien de semblable n'arrive avec les chlorures de potassium ou de sodium.

Digitized by Google

L'usine de Cherbourg livre au commerce le sulfate de potasse en poudre à un titre qui varie entre 98 et 99°,88; le chlorure de potassium est garanti au titre de 90°, d'après l'essai par la méthode de Gay-Lussac (*voy.* plus haut les Essais alcalimétriques).

Les proportions d'iode pur obtenu de la soude brute se sont graduellement élevées dans cette usine depuis l'année 1843 jusqu'en 1848 : à la première époque, on obtenait 1,70 d'iode pour 1000 de soude brute; à la deuxième époque, les proportions extraites de la même quantité de matière première s'élevaient à 2,70; elles dépassent actuellement, dans cette usine, 3 d'iode pour 1000 de *soude* brute.

11. Applications des produits des varechs.

Applications du sulfate de potasse. — Le sulfate de potasse s'emploie principalement dans la fabrication du chromate de potasse et de l'alun (*voy.* p. 319). Un des moyens les plus simples d'essayer sa valeur commerciale consiste à le faire dissoudre à chaud dans 10 fois son poids d'une solution de sulfate d'alumine à 40° saturée d'alun; on laisse cristalliser pendant douze heures environ, on décante l'eau mère, on fait égoutter, puis on sèche les cristaux sur du papier à filtre et on les pèse. Le sulfate employé a d'autant plus de valeur qu'il produit plus d'alun : il en donne ordinairement de 5 à 5 fois et demie son poids (*voy.* les Essais alcalimétriques des sulfates de potasse et d'ammoniaque).

On se sert parfois du sulfate de potasse pour décomposer l'azotate de chaux, et obtenir de l'azotate de potasse ou salpêtre.

On l'emploie pour fabriquer le chlorate de potasse en décomposant le chlorate de chaux. Le sulfate de potasse sert à préparer de la potasse en le traitant par le procédé de Leblanc.

Applications du chlorure de potassium. — Le chlorure de potassium s'applique aux mêmes usages que le sulfate de potasse, et on peut l'essayer de même; on peut le convertir en sulfate et en obtenir de l'*acide chlorhydrique* par les procédés que nous avons décrits plus haut. On transforme facilement le chlorure de potassium en azotate de potasse : il suffit de le mélanger avec son équivalent d'azotate de soude, qui nous arrive à bon marché du Pérou, et de faire dissoudre à chaud les deux sels. La double décomposition s'effectue par l'ébullition : il se précipite du sel marin, et l'azotate de potasse resté dans la solution cristallise par

Digitized by Google

le refroidissement. Enfin, on emploie le chlorure de potassium dans la fabrication économique du chlorate de potasse (p. 373).

Applications de l'iode.— Depuis que Coindet a montré que la principale action des éponges incinérées et de certaines eaux qui guérissent les goîtres est due à l'iode ou aux iodures, une grande partie de ces produits s'emploie dans le traitement des goîtres et de diverses maladies; on en fait aussi une certaine consommation en Angleterre, pour préparer la belle couleur rouge (biiodure de mercure) qui résulte de la décomposition de l'iodure de potassium par le bichlorure de mercure. Depuis quelques années la plus grande partie de la consommation de l'iode (et même du brôme) tient à l'usage fréquent que l'on en fait dans l'art nouveau de la photographie; aussi son prix s'est-il élevé de 26 fr. le kilogr. jusqu'à 145 fr.; son cours s'est abaissé ensuite et oscille entre 30 et 50 fr., par suite de la concurrence entre les fabricants (*).

On emploie une certaine quantité d'iode pour préparer l'iodure de potassium, fréquemment usité en médecine (*voy.* ci-dessus, p. 498).

On emploie souvent, pour l'usage médical, l'iodure et le brômure de potassium, les huiles iodurées (huile de foie de morue), le composé bleu d'iode et d'amidon, quelquefois l'iodure de fer.

L'iode est d'un usage journalier dans les laboratoires pour découvrir la présence de l'amidon et des fécules amylacées, pour constater (avec le concours de l'acide sulfurique) la présence et la pureté de la cellulose, discerner cette substance pure, mélangée ou injectée de matières azotées dans les plantes (*voy.* le 2e volume, *Chimie organique*).

L'iode pur est vénéneux à la dose de 4 à 5 grammes (Orfila); il agit en attaquant et ulcérant la membrane muqueuse.

Applications du brôme. — Jusqu'à l'époque de la découverte de Niepce et de Daguerre, et même quelque temps après, le brôme n'était employé que dans les recherches scientifiques; aujourd'hui, l'application qui en fait consommer le plus est relative à la préparation des épreuves photographiques : son concours avec l'iode rend les épreuves plus belles, par la rapidité des effets obtenus de la lumière.

(*) On vend l'iodure de potassium 30 à 40 fr. le kilogr., le chlorure de sodium 9 à 10 fr. les 100 kilogr., le chlorure de potassium 20 à 30 fr. et le sulfate de potasse 30 à 40 fr. également les 100 kilogr.; le tonneau de 1000 kilogr. de soude brute s'achète environ 120 fr.

Digitized by Google

On doit transvaser ce corps avec beaucoup de précaution : ses propriétés corrosives, la tension de sa vapeur, son poids et sa liquidité, exposent les manipulateurs à des contacts fort dangereux, par suite de l'énergie de cet agent et en raison des grandes surfaces qu'il peut rapidement atteindre.

Emploi des résidus dans la culture. — Les marcs de la soude des varechs lessivée retiennent une très-faible quantité de tous les sels solubles; d'ailleurs, les sels insolubles, phosphates et composés calcaires et magnésieux, qui forment la plus grande partie de leur poids, sont utiles en agriculture, surtout pour les terres où, comme aux environs de Cherbourg, le carbonate de chaux manque. On répand de 30 à 40 hectolitres de ces marcs sur un hectare de terre tous les trois ans; ils ne dispensent pas de fumier ou d'un autre engrais organique comme le varech frais (non incinéré) dans cet intervalle de temps, mais ils font beaucoup mieux profiter les plantes, en complétant l'aliment minéral : leurs effets ont paru surtout avantageux sur l'orge, le sarrasin et sur les prairies naturelles humides. Les marcs de soude des varechs bien appréciés maintenant par les agriculteurs se vendent de 1 fr. à 1 fr. 50 l'hectolitre.

Digitized by Google

ACIDE AZOTIQUE [ACIDE NITRIQUE].

1. ÉTAT NATUREL. — 2. COMPOSITION ET PROPRIÉTÉS. — 3. EAU RÉGALE. — 4. HISTOIRE DE L'ACIDE AZOTIQUE. — 5. FABRICATION. — 6. CONDENSATION PERFECTIONNÉE. — 7. CONSOMMATION ANNUELLE ET APPLICATIONS.

1. État naturel.

L'acide azotique, de même que les autres acides énergiques, ne se rencontre qu'exceptionnellement à l'état de liberté dans la nature ; on le conçoit, puisqu'il s'empare des bases, même combinées, en déplaçant plusieurs acides, et peut agir ainsi, notamment sur les carbonates, si généralement répandus. Sa tendance à s'unir avec la potasse, la soude, la chaux et la magnésie, et l'état de porosité dans lequel se trouvent les substances qui contiennent ces bases, sont au nombre des causes qui déterminent la formation de l'acide azotique au moyen de ses éléments (azote et oxygène) constitutifs de l'atmosphère : ailleurs l'azote naissant ou en combinaisons instables, mis en présence de l'oxygène de l'air pendant les altérations des déjections et des débris d'animaux, concourt à la production des matériaux salpêtrés. Ces réactions spéciales rencontrent des conditions favorables dans les enduits humides et poreux, en plâtre mêlé de calcaire, des étables, écuries, caves, celliers et dans les murs près et un peu au-dessus du sol des villes populeuses.

Une source d'acide azotique vient des chocs électriques qui éclatent dans l'air, peuvent ozoner l'oxygène et le rendre beaucoup plus actif en présence des vapeurs aqueuses ; c'est ce qui explique la présence de l'azotate d'ammoniaque dans les eaux pluviales (*). Cette circonstance peut contribuer à développer la fertilité du sol et la richesse en matières azotées des productions végétales dans certaines contrées où les orages sont fréquents ; elle explique une partie des effets des *jachères*. On sait, en effet qu'une série d'étincelles électriques, même dans les petits appareils dont nous pouvons disposer, suffit pour déve-

(*) *Voy.* page 71 les proportions d'acide azotique et d'ammoniaque observées dans l'atmosphère.

Digitized by Google

lopper l'odeur propre à l'oxygène ozoné et déterminer la combinaison de l'azote avec l'oxygène dans l'air.

Dans plusieurs pays chauds, notamment aux grandes Indes et en Égypte, le nitrate de potasse se forme en quantités considérables à la petite profondeur du sol où l'humidité se conserve; les pluies et l'évaporation l'amènent en efflorescences ou croûtes cristallines à la superficie. Pour l'extraire, il suffit de lessiver le mélange terreux, de faire évaporer la lessive, d'abord à l'air, dans de grands bassins, puis dans des chaudières, et de laisser ensuite cristalliser. On peut utiliser les nitrates de chaux et de magnésie que contiennent les eaux mères en les décomposant par le carbonate de potasse des cendres.

Au Pérou, des bancs énormes de nitrate de soude sont exploités aussi simplement. Mariano de Riveiro a démontré que l'azotate de soude se trouve dans le sol au Pérou, en cristaux mêlés à l'argile : c'est un gisement analogue à celui du sel gemme, très-différent des efflorescences de l'azotate de potasse dans l'Inde, et à la superficie de nos matériaux salpêtrés. Ces deux sources fournissent la presque totalité des matières premières de la fabrication de l'acide azotique, de la poudre à tirer et de quelques autres applications usuelles. Les diverses circonstances naturelles qui introduisent les azotates dans le sol permettent de comprendre leur présence dans beaucoup de végétaux et le rôle notable qu'il joue dans les engrais en fournissant aux plantes des éléments de leur nutrition en matière azotée et base alcaline (*).

2. Composition et propriétés.

L'acide azotique est formé d'oxygène et d'azote : 5 équivalents (500) du premier et 1 équivalent (175) du second (= 675);

(*) Tout le salpêtre livré à la raffinerie de Paris depuis plusieurs années est obtenu en traitant l'azotate de soude du Pérou par le chlorure de potassium provenant des sels des varechs (*voy.* le chapitre précédent) ou des vinasses de mélasse des betteraves ; le cœsium et le rubidium (*voy.* p. 18, 19) se sont rencontrés séparément dans des sels résidus de raffinage du salpêtre dans les eaux mères de cette dernière provenance. M. Grandeau a trouvé les plus fortes doses de *rubidium* ($1^{gr},87$ pour 1^{k} de salin de betteraves et $4^{gr},70$ dans 1^{k} des dernières eaux mères concentrées).

Ainsi la betterave peut extraire le composé renfermant ce métal d'une terre végétale (de Corbehem, Pas-de-Calais) où l'analyse spectrale, malgré sa sensibilité extrême, n'en a décelé aucune trace.

Digitized by Google

on ne peut l'obtenir dans les circonstances ordinaires de sa préparation (*) qu'à l'état de combinaison avec 1 équivalent d'eau (112,50) : le poids équivalent de l'acide le plus concentré, ou monohydraté, est donc représenté par $AzO^5HO = 787,50$; dans les azotates précités, l'équivalent d'eau de combinaison avec l'acide est remplacé par un équivalent de base.

L'acide azotique monohydraté pur est blanc, liquide, odorant, corrosif, fumant en présence de l'air humide ; il pèse une fois et demie autant que l'eau (environ 1,522, l'eau pesant 1,000) ; il tache la peau en jaune, l'attaque vivement et la désorganise : aussi est-il fortement vénéneux ; sa réaction est très-acide, lors même qu'il est étendu de 100 à 500 fois son poids d'eau.

L'acide azotique monohydraté se congèle à — 50°, il est fumant à la température ordinaire et dégage des vapeurs qui, rencontrant dans l'air de la vapeur d'eau, s'y combinent et produisent un liquide moins volatil ; l'acide monohydraté bout à + 86° sous la pression de $0^m,76$ de mercure ; la température rouge clair le décompose en azote et oxygène ; en passant dans un tube de porcelaine un peu moins chauffé, la décomposition le sépare en acide hypoazotique, AzO^4, et oxygène. La lumière suffit pour déterminer une décomposition semblable : dans ce cas, l'acide hypoazotique restant dans le liquide le colore en jaune orangé ou en brun, et la décomposition s'arrête, parce qu'il se trouve dans le liquide plus d'eau, relativement à l'acide restant, non décomposé.

L'acide azotique est un des agents d'oxydation les plus énergiques : cette propriété motive ses principales applications et celle même des composés usuels qu'il forme soit avec la potasse (azotate ou nitrate de potasse ou salpêtre), soit avec la soude

---

(*) M. H. Deville est parvenu à obtenir l'acide azotique anhydre (AzO^5) en décomposant l'azotate d'argent sec par le chlore également desséché : l'opération commencée à la température de + 95° donne des vapeurs rutilantes, puis à + 55 ou 60° la réaction continue et dégage des vapeurs qui se condensent dans un tube récipient refroidi à — 20° (il se forme du chlorure d'argent, l'oxygène de l'oxyde d'argent se dégage).

L'acide est obtenu blanc, solide, cristallisé en prismes droits à base rhombe. Retiré du tube, il se décompose immédiatement ; on a pu toutefois le garder longtemps dans le tube clos, mais la décomposition en gaz acide hypoazotique et oxygène arrive tôt ou tard avec explosion. L'acide azotique anhydre est susceptible de se liquéfier à + 30° et d'entrer en ébullition à 50° en se décomposant en partie. Chauffé à une température un peu plus élevée, il se décompose.

Digitized by Google

(azotate de soude) (*). Nous avons indiqué une de ses applications les plus importantes en traitant de l'acide sulfurique.

L'acide azotique se combine en plusieurs proportions avec l'eau, et le mélange s'échauffe au moment où cette combinaison s'opère. Les différents acides du commerce contiennent depuis 1 jusqu'à 6 équivalents d'eau; ils renferment, en outre, très-souvent des acides hypoazotiques ou azoteux, qui leur donnent une coloration jaune orangé plus ou moins sensible. La combinaison d'eau et d'acide azotique qui bout à 123° offre le plus de stabilité, c'est celle sur laquelle on retombe lorsque l'on évapore l'acide plus ou moins étendu d'eau; ce composé le plus stable contient 40 d'eau pour 100 ou 4 équivalents d'eau pour 1 équivalent d'acide, son poids spécifique est 1,420. Les acides azoteux, hypoazotique et azotique s'unissent avec plusieurs proportions d'acide sulfurique en dégageant de la chaleur (on remarque dans ce cas que la couleur jaune orangée de l'acide hypoazotique qui souvent se manifeste dans l'acide azotique, disparaît en se dissolvant dans l'acide sulfurique). Si l'on échauffe un mélange d'acide sulfurique concentré avec de l'acide azotique, il se dégage des vapeurs rouge orangé d'acide hypoazotique et de l'oxygène, parce que l'acide sulfurique s'empare d'une partie de l'eau qui était unie à l'acide azotique. Ces dernières réactions expliquent des phénomènes auxquels il faut avoir égard dans la fabrication de l'acide azotique.

3. Eau régale.

Les acides azotique et chlorhydrique réagissent l'un sur l'autre; une partie de l'oxygène du premier se combinant avec l'hydrogène du second, le liquide retient de l'eau, du chlore, de l'acide hypoazotique, et celui des deux acides employés en excès; il se forme plusieurs composés acides. Ce mélange fut appelé *eau régale* par les alchimistes, parce qu'il attaque l'or, considéré alors comme le roi des métaux; il attaque également le platine,

(*) L'acide monohydraté, moins stable que les autres hydrates, est en général plus énergique dans son action oxydante. Plusieurs métaux cependant font exception : l'étain et le fer plongés dans cet acide ne sont pas attaqués sensiblement; le fer, par ce contact, est même rendu moins attaquable lorsqu'on ajoute de l'eau de façon à produire un acide moins concentré qui directement l'eût vivement attaqué.

L'étain, au moment où l'on ajoute de l'eau, donne lieu à une vive réaction.

Digitized by Google

tous les métaux et les alliages (à l'exception d'un alliage de platine avec le rhodium). Il transforme le soufre en acide sulfurique avec plus d'énergie que ne le ferait l'acide azotique. De là ses fréquentes applications dans les laboratoires et dans quelques arts industriels. On admet que dans le mélange des acides chlorhydrique et azotique la réaction suivante a lieu (*) :

$$2HCl + AzO^5 = AzO^3 + 2HO + 2Cl.$$

4. Histoire de l'acide azotique.

Avant la fin du huitième siècle on connaissait un liquide représentant l'acide azotique, car Geber, alchimiste arabe, décrivait alors un procédé pour préparer ce liquide en décomposant à chaud le salpêtre par un mélange de sulfate de cuivre et d'alun; il annonçait que l'addition du sel ammoniac lui donnait la propriété de dissoudre l'or et l'argent; c'était mettre sur la voie de l'eau régale.

Un moyen analogue exactement indiqué par Albert le Grand, vers 1220, donnait également de l'acide azotique qu'il appelait l'*eau prime* (ou philosophique au 1er degré), à laquelle il reconnaissait la propriété de séparer l'or de l'argent en dissolvant ce dernier métal, et de transformer le fer et le mercure en *chaux métalliques* (oxydes).

Ce fut en 1225 que Raimond Lulle découvrit le premier procédé manufacturier pour obtenir l'acide azotique en distillant un mélange d'argile et d'azotate de potasse.

On prépara ainsi pendant longtemps l'*eau-forte* du commerce (**). Le résidu de cette opération, lavé, mélangé avec les

---

(*) M. Baudrimont a découvert dans l'eau régale un acide jaune orangé, condensable à une température très-basse, bouillant à — 7°, attaquant les métaux avec l'énergie de l'eau régale : cet acide, appelé chloroazotique, représente 1 équivalent d'acide azoteux, plus 2 équivalents de chlore.

Gay-Lussac, en étudiant l'eau régale, obtint deux combinaisons de chlore et de bioxyde d'azote AzO^2,Cl et AzO^2,Cl^2. M. Regnauld admet en effet qu'un mélange de 3 d'acide chlorhydrique avec 1 d'acide azotique chauffé produit de l'acide hypochloroazotique AzO^2,Cl^2 volatil à — 7° (que l'on peut considérer comme de l'acide hypoazotique dans lequel 2 équivalents d'oxygène auraient été remplacés par 2 équivalents de chlore et de l'acide chloroazoteux). En prolongeant l'expérience, il se forme des quantités de plus en plus grandes d'acide chloroazoteux AzO^2Cl; ce composé représente de l'acide azoteux dans lequel 1 équivalent d'oxygène est remplacé par 1 équivalent de chlore.

(**) On peut voir encore dans les galeries du Conservatoire impérial des arts et métiers un modèle exact d'une fabrique d'*eau-forte* à l'aide de la décom-

Digitized by Google

débris des cornues de grès, se vendait sous le nom de *ciment d'eau-forte*. La décomposition incomplète du nitre, la décomposition et la perte d'une grande partie de l'acide azotique mis en liberté rendaient alors sa préparation dispendieuse. On a remplacé cette méthode par celle que nous allons décrire.

Cavendish a reconnu le premier les principes constituants de l'acide azotique. Davy, Dalton, Gay-Lussac et plusieurs autres chimistes ont complété son étude.

5. Fabrication de l'acide azotique.

Cette opération se fonde sur la réaction facilement réalisée entre 2 équivalents d'acide sulfurique et 1 équivalent d'azotate de potasse ou d'azotate de soude. Voici le tableau indicatif de ces deux réactions et de leurs produits :

EN EMPLOYANT L'AZOTATE DE POTASSE.				EN EMPLOYANT L'AZOTATE DE SOUDE.			
Matières premières.		Produits.		Matières premières.		Produits.	
AzO^5,KO	= 1265	AzO^5 675	1350	AzO^5NaO	= 1062,5	AzO^5 675	1350,5
$2(SO^3,HO)$	1225	6HO 675		$2(SO^3,HO)$	1225	6HO 675	
4HO	450	$KO,2SO^3$	1590	4HO	450	$NaO,2SO^3$	1387,5
	2940		2940		2737,5		2738,0

En comparant les deux opérations, on remarque que l'emploi de 1265 d'azotate de potasse est nécessaire pour une production d'acide azotique égale à 1350 ; tandis qu'il ne faut employer que 1062,5 d'azotate de soude pour obtenir la même quantité d'acide azotique, ce qui correspond à 106,9 d'acide pour 100 d'azotate de potasse, et à 127 pour 100 d'azotate de soude. Dans les fabriques, 100 d'azotate de potasse donnent 100 d'acide azotique, tandis que 100 d'azotate de soude produisent 120 d'acide azotique au même degré. La décomposition, dans les deux cas, exigeant d'ailleurs la même quantité d'acide sulfurique relativement à l'acide azotique obtenu, on voit qu'à prix égal les fabricants devraient préférer, comme matière première, l'azotate de soude à l'azotate de potasse. A la vérité, la valeur des produits accessoires ou résidus est en sens inverse : le sulfate de potasse se vend toujours plus cher que le sulfate de soude ; il y a donc lieu d'intro-

position du *salpêtre* par l'argile ; l'opération avait lieu dans une double rangée de cornues en poteries appelées *cuines*. L'acide se condensait dans des vases semblables disposés sur une banquette en dehors du fourneau.

Digitized by Google

duire cette compensation dans le calcul, en tout cas facile, puisque pour en avoir tous les éléments il suffit d'ajouter aux données précédentes les chiffres que fournissent les prix courants du commerce.

Dans les deux cas, la proportion d'acide sulfurique, lorsqu'on emploie cet acide concentré dans le vase où la réaction s'effectue, correspond au double de ce qu'il faudrait pour obtenir un sulfate neutre, aussi obtient-on un bisulfate. Cet excès d'acide a pour but de faciliter la décomposition totale et de faire dégager le plus possible d'acide azotique, produit qui a le plus de valeur. On arrive à de meilleurs rendements en employant l'acide sulfurique moins concentré à (60° au lieu de 66°), l'eau favorisant la réaction et cet acide revenant à plus bas prix. C'est ce que l'on fait pour la préparation de l'acide azotique à 36°. Par les mêmes motifs on se sert ordinairement d'acide sulfurique à 54° tel qu'il sort des *chambres* pour fabriquer l'acide azotique utile à la préparation de l'acide sulfurique (*voy.* p. 265), quoique alors la fonte des cylindres ou chaudières soit plus attaquée. On ne peut avoir le choix s'il s'agit de produire de l'acide monohydraté : car alors la décomposition doit toujours se faire par 2 équivalents d'acide sulfurique concentré (*).

Appareils à fabriquer l'acide azotique. — Dans quelques fabriques on fait usage des vases producteurs (cylindres en fonte) et 66° des condensateurs (bombonnes) employés à la fabrication de l'acide chlorhydrique (*voy.* page 342 et planche IX), seulement le nombre des bombonnes n'est que de 6 ou 8, pour 2 cylindres, la condensation étant plus facile (**); on se sert également, dans

(*) Si l'on employait un seul équivalent d'acide sulfurique, il se formerait un bisulfate à mesure que la décomposition de l'azotate aurait lieu et jusqu'au moment où la moitié de l'acide azotique serait dégagé; alors la moitié de l'azotate intact se trouverait en présence d'une quantité équivalente de bisulfate : ce dernier pourrait déterminer la décomposition de l'azotate restant, mais il faudrait chauffer à une température tellement élevée que l'acide azotique se décomposerait au fur et à mesure qu'il serait mis en liberté et sortirait de l'appareil à l'état de vapeurs rutilantes. On perdrait, en suivant cette marche, à peu près la moitié de l'acide de l'azotate; on a donc tout intérêt à employer 2 équivalents d'acide sulfurique pour 1 d'azotate.

(**) Une modification importante introduite dans la fabrication au moyen des cylindres permet d'éviter la perte de temps qui résultait du refroidissement en vue de laisser solidifier le bisulfate à l'intérieur de ces vases. On peut, en effet, extraire ce sel pendant qu'il est fluide, à la fin de l'opération : il suffit d'employer pour fermer chaque cylindre un disque en fonte (obturateur), dans le bas duquel a été pratiqué un trou de 5 à 6 centimètres; cette ouverture, close pendant l'opération par un tampon légèrement conique, est débou-

Digitized by Google

certaines localités, comme pour fabriquer l'acide chlorhydrique, des appareils en verre décrits page 341.

Dans quelques usines on préfère employer les appareils producteur et condensateur indiqués (fig. 90) ci-dessous, ou les appa-

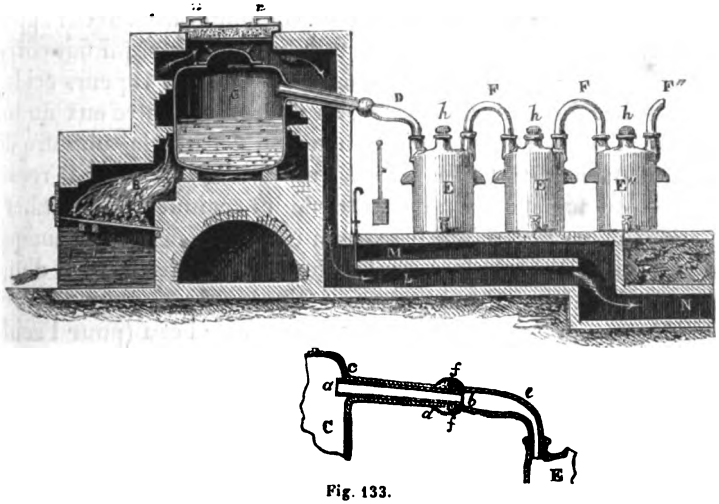


Fig. 133.

reils condensateurs de MM. Devers et Plisson indiqués plus loin (*voy.* p. 418).

C, chaudière en fonte ayant $1^m,33$ de diamètre et 1 mètre de profondeur. Elle reçoit par son ouverture supérieure 250 kilogr. d'azotate de soude. L'acide sulfurique (370 à 60° ou l'équivalent

---

chée lorsque cesse la réaction. Le bisulfate s'écoule alors sur une bavette en tôle presque verticale, arrive au bas et s'étend sur une plaque en fonte horizontale; un cercle en fer de 5 centimètres de hauteur limite l'étendue de la couche rapidement refroidie et solidifiée, formant une plaque saline que l'on casse et qu'on enlève à la pelle.

En opérant ainsi, on double à peu près la production dans le même temps; dans ce cas, la fabrication de l'acide azotique à 48° qui exige l'emploi de l'acide sulfurique à 66° dure 24^h; celle de l'acide à 36 ou 27°, qui permet d'employer l'acide sulfurique à 60° ou même à 54° et de moins ménager le chauffage, dure 12 heures. Chaque cylindre ayant 66^c de diamètre et $1^m,66^c$ de longueur, on charge dans les deux cylindres accouplés sous une voûte :

Azotate de soude, $2 \times 125 = 250^k$;
Acide sulfurique à 60°, $2 \times 185 = 370$

(ou l'équivalent, soit 288 à 66°, soit 450 à 54°),
et l'on obtient acide azotique à 36° ou à 6 équivalents d'eau :

300^{kil} (ou 500^k à 27°, ou 280 à 48°).

Digitized by Google

à 66) est ensuite versé, puis on ferme à l'aide d'un obturateur luté avec un mélange d'argile et de plâtre. Un large couvercle *nn* de fonte, garni de cendres, enlevé et replacé à chaque opération au moyen d'une grue tournante qui dessert deux ou trois chaudières semblables, renferme la chaudière dans le fourneau. Cette chaudière est mise d'avance en communication avec l'appareil condensateur par une large tubulure de fonte qui fait corps avec elle, et que l'on garantit contre l'action des vapeurs acides par un manchon interne en grès, en interposant entre eux un lut très-fin d'argile à creusets. Le manchon dépasse la tubulure de 3^c en dedans et de 10^c en dehors ; une allonge en verre D reçoit ce bout du manchon. Un bourrelet de lut maintient le joint hermétiquement clos. L'autre extrémité de l'allonge communique avec la première tubulure d'un vase cylindrique en grès E d'une capacité de 200 à 250 litres, muni d'un robinet, pour soutirer l'acide ; une petite tubulure *h* sert à verser de l'eau (pour l'acide à 36°), à vérifier la hauteur du liquide, etc. Une deuxième large tubulure reçoit un tube en grès F, à double courbure, qui conduit les vapeurs dans une série de dix ou douze vases semblables. La chaudière est chauffée par un foyer AB ; la flamme et les gaz de la combustion enveloppent toutes les parois extérieures, passent même entre le couvercle et le dessus de la chaudière, en sorte que la température plus élevée défende mieux la fonte contre l'action des vapeurs acides : les produits de la combustion redescendent ensuite dans une cheminée traînante à double conduit L, M. Le registre (sorte de pelle plate en tôle), lorsqu'il est baissé complétement, ferme le conduit inférieur L ; alors la fumée passe dans le conduit M, que traverse la tige du registre : ce conduit règne sous les deux premiers vases condensateurs ; il les échauffe et prévient ainsi leur fracture, que pourrait occasionner la chute de l'acide bouillant sur le fond qui serait froid. Lorsque les vases sont assez échauffés, que leur fond est recouvert d'une couche de 8 à 12 cent. de liquide, on relève le registre de manière que sa lame bouche l'entrée du conduit M ; alors, la fumée suit le conduit inférieur L. Dans les deux cas, elle se rend à la cheminée traînante commune N, qui la dirige vers la grande cheminée verticale servant à tous les foyers de l'usine.

Les premiers produits gazeux de la décomposition, lorsque la température est assez élevée, et surtout si l'on emploie l'acide sulfurique concentré, manifestent leur coloration rouge orangé au travers des parois de l'allonge de verre D. Ce premier effet tient

Digitized by Google

à ce que l'acide sulfurique déshydratant les premières portions d'acide azotique libre, celui-ci décomposé en acide hypoazotique et oxygène produit des vapeurs rutilantes. Bientôt la plus grande partie de l'acide sulfurique, prenant part à la réaction, se combine à la base (soude ou potasse), cède son équivalent d'eau à l'acide azotique et le garantit de la décomposition; dès ce moment, l'allonge ne montre plus de vapeurs rouges jusque vers la fin de l'opération; c'est qu'alors la température plus élevée opère la décomposition des dernières portions d'acide azotique mises en liberté. Ce sont des indices sur la marche de l'opération.

Lorsque le dégagement est terminé, on enlève le premier couvercle *nn;* on délute l'obturateur de la chaudière, puis, à l'aide d'un ringard, on pratique dans la masse du sulfate, encore mou, deux rainures diamétrales se coupant à angles droits; le refroidissement qui opère un retrait notable détache les quatre parts, et on les enlève sans peine au moyen de crocs de fer.

Fractionnement des produits. — L'acide azotique des premières bouteilles est assez fort pour être livré au commerce; celui des derniers vases, dans lesquels on a également mis de l'eau, est trop faible : on le soutire au robinet pour le reverser dans les premiers vases, à moins qu'il ne s'agisse de préparer de l'acide monohydraté, auquel cas on ne met d'eau que dans les derniers vases, pour servir ultérieurement à fabriquer les acides plus usuels à 36, 38 et 40°.

Blanchiment du produit. — Les acides obtenus directement ainsi sont colorés par l'acide hypoazotique; on les blanchit en les chauffant dans des bombonnes maintenues par un bain d'eau à la température de 80 à 85°, jusqu'à ce qu'elles ne dégagent plus de vapeurs rouges. Ces vapeurs peuvent être utilisées en les dirigeant au moyen de tubes de verre ou de grès K, dans les chambres où se prépare l'acide sulfurique. Cette disposition est indiquée ci-contre (fig. 134 et 135).

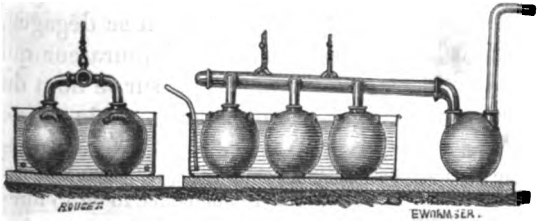


Fig. 134. Fig. 135.

L'acide azotique blanchi est livrable au commerce; on emploie l'acide brut et coloré pour certains usages, notamment dans la préparation de l'acide sulfurique.

Digitized by Google

Préparation directe de l'acide blanc. — On peut éviter l'épuration ou le blanchiment de l'acide azotique (fig. 134 et 135) en fractionnant les produits de la fabrication directe; en effet, les premières et les dernières portions seules sont colorées; on les élimine sans peine à l'aide d'un tube à robinet G, G', G'' (fig. 136), adapté à l'allonge et faisant passer à volonté les liquides et vapeurs dans une branche *h*, conduisant vers une série de vases à part, tant que la coloration rouge apparaît, puis aussitôt qu'elle a cessé, en changeant la direction et mettant en communication par la branche *h'* avec la série de vases condensateurs destinés à recevoir l'acide blanc. On obtient les mêmes effets d'un tube K, K' (fig. 137), à trois branches sans robinet, dont la douille, rodée à frottement doux, permet de baisser l'une ou l'autre branche, de manière à diriger les produits dans les condensateurs à acide coloré, ou dans la série destinée à recevoir l'acide blanc (*).

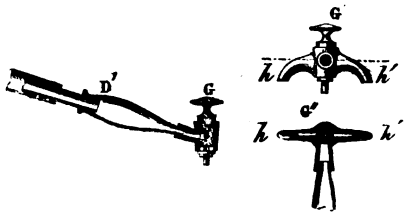


Fig. 136.

Fig. 137.

6. Condensation perfectionnée.

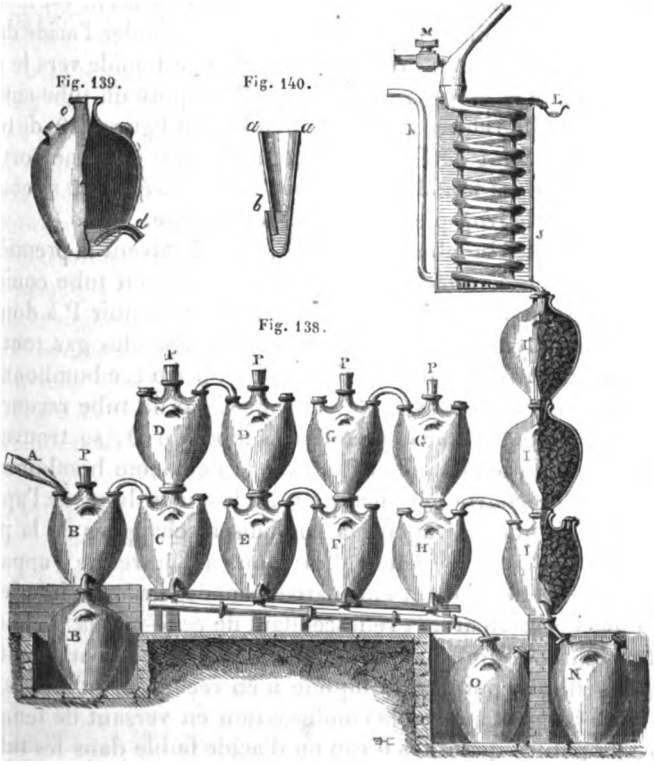
MM. Devers et Plisson, ingénieurs de l'École centrale, ont perfectionné l'appareil condensateur suivant la disposition indiquée par la figure 138 ci-contre. L'allonge A amenant l'acide en vapeur d'un appareil producteur à cylindres, le tube en grès par lequel les gaz de chacun des cylindres doivent se dégager, au lieu d'être introduit à la partie supérieure de l'obturateur qui clôt le cylindre, est adapté dans un trou pratiqué sur le bout du cylindre lui-même. Ce tube en grès étant un peu conique, ne

(*) Lorsqu'on fabrique l'acide à 36 ou 40° du commerce, en employant l'acide sulfurique à 60°, il faut mettre dans la première bombonne 20 ou 15 litres d'eau, dans la deuxième 10 ou 7 litres, et dans les autres 5 ou 2 litres.

Si l'on voulait obtenir l'acide monohydraté commercial (marquant de 50 à 54° Baumé), on ne mettrait pas d'eau dans les trois premières bombonnes, d'où l'on tire l'acide au bout de 5 heures, et une deuxième fois 6 heures après le 1er tirage.

Digitized by Google

peut passer au travers du trou, bien qu'on l'appuie pour le mieux luter. Un tube à deux courbures comme un siphon en verre blanc bien recuit, de 4 centimètres de diamètre, s'engage d'un bout dans le tube en grès, et de l'autre dans une allonge en verre A dont le bec ou le petit bout entre dans la tubulure



de la première bombonne B. Le tube-siphon en verre laisse apercevoir la coloration des vapeurs; la situation de l'ajutage conique en grès au point culminant du cylindre permet de profiter de toute la capacité de ce dernier et d'éviter plus sûrement que le mélange demi-fluide, en se tuméfiant, puisse s'introduire dans l'allonge et l'obstruer. En tout cas, l'allonge s'engage dans une tubulure de la bombonne vide B (*). La portion d'acide condensée dans cette bombonne s'écoule dans le récipient B (bombonne

(*) Il conviendrait de placer cette bombonne sur une double cheminée traînante comme dans l'appareil ci-dessus, par les motifs indiqués page 416.

Digitized by Google

inférieure) par un tube-siphon faisant corps avec la bombonne, comme le montre la figure 139, par une coupe : on voit que la branche la plus longue du siphon est à l'intérieur; qu'en conséquence la branche extérieure courte *d* ne peut faire sortir entièrement le liquide qui forme toujours fermeture hydraulique. Chacune des bombonnes A, C, E, F, H, de l'appareil, est munie d'un semblable siphon, trop-plein, qui laisse écouler l'acide dans un conduit commun en grès dirigeant tout ce liquide vers le récipient O. Sur la première bombonne B est posé un tube-entonnoir P, à douille relevée, comme le fait voir la figure 140, de telle sorte qu'en versant de l'eau dans cet entonnoir *a a*, une portion reste et forme lut liquide, tandis que tout l'excès peut s'écouler librement par le trop-plein *b* dans la bombonne.

A chacune des bombonnes C, E, F, H, qui suivent la première, une bombonne terminée à sa partie inférieure en tube conique à goulot est superposée et porte un tube-entonnoir P à douille et fermeture hydrauliques empêchant la sortie des gaz tout en permettant l'introduction des liquides. La première bombonne B est en communication avec la deuxième C par un tube recourbé; celle-ci, surmontée par la première bombonne D, se trouve en communication libre avec elle et avec la deuxième bombonne D par un tube recourbé, et ainsi de suite jusqu'au bout de l'appareil : on voit que les vapeurs à condenser échappées de la première bombonne B circulent d'un bout à l'autre de l'appareil en s'élevant et descendant alternativement de la rangée inférieure à la rangée supérieure, et redescendant de celle-ci à la première. Ce long parcours offre de très-grandes surfaces de condensation toujours libres, puisque le liquide n'en recouvre qu'une faible hauteur. On peut activer la condensation en versant de temps à autre de petites quantités d'eau ou d'acide faible dans les tubes-entonnoirs P. Enfin le liquide condensé au degré voulu s'écoule spontanément dans la tourille-récipient O (*). On règle à volonté le degré de l'acide par la quantité d'eau versée au moyen des entonnoirs hydrauliques (**).

Les produits non condensés passent de la dernière bombonne A dans une colonne de trois bombonnes superposées, I, I' I'

(*) On pourrait aisément fractionner les produits en recevant les acides de chaque bombonne dans une tourille isolée : la 1re contiendrait de l'acide à 40°, les autres des acides successivement à 38, 36, 35°.

(**) Il serait facile de régler d'avance la quantité d'eau à introduire suivant le degré de l'acide que l'on veut préparer : il suffirait de fixer un peu au-des-

Digitized by Google

remplies de fragments de ponce humectée. On pourrait ajouter à cette colonne un serpentin en grès J, dans lequel on ferait couler un petit filet d'eau par un robinet en grès M. Le corps poreux (pierre-ponce) ainsi entretenu humide favorise l'action de l'oxygène (séparé de l'acide azotique au commencement et vers la fin de chaque opération) sur l'acide hypoazotique arrivant en petites quantités, qui se transformant en acide azotique se rend dans une bombonne spéciale N.

Ces dispositions économisent les luts, car on ne démonte pas l'appareil et ils résistent quinze à trente jours; on réalise une économie de main-d'œuvre; les transvasements sont d'ailleurs réduits ou supprimés. Enfin le travail est plus propre, plus salubre et plus productif.

Épuration complète. — L'acide décoloré peut retenir de l'acide sulfurique qui serait passé à la distillation, parfois même du sulfate de soude, du chlore, etc. On parvient à l'épurer entièrement en le soumettant à la distillation, après y avoir ajouté un ou deux centièmes d'azotate de plomb (*) : ce réactif retient à l'état de chlorure et de sulfate le chlore et l'acide sulfurique; le liquide distillé est alors sensiblement pur.

Le tableau suivant indique les relations entre l'acide azotique et l'eau pour différentes densités (**).

Densités.				Centièmes d'acide réel.	Centièmes d'eau.
T = 0	T = 15°				
1559	1530	Acide azotique.....	=	85,71	14,29
1481	1456	»	=	67,71	32,29
1420	1400	»	=	55,77	44,23
1371	1353	»	=	48,08	51,92
1328	1312	»	=	42	58
1200	1185	»	=	25,71	74,29
1115	1105	»	=	14,97	85,03
1050	1045	»	=	6,62	93,38

sus des 4 entonnoirs surmontant les 4 bombonnes de la rangée supérieure, une tablette horizontale sur laquelle on poserait 4 flacons à robinets correspondants à l'entonnoir de chacune de ces 4 bombonnes.

On distribuerait dans ces 4 flacons la quantité d'eau à introduire, et il ne resterait plus qu'à régler l'ouverture des robinets de façon à faire durer l'écoulement de l'eau pendant tout le temps de l'opération.

(*) Pour déterminer, sur un échantillon de l'acide à distiller, la proportion de ce réactif utile à l'épuration, il suffira de reconnaître par une évaporation à sec ce qui pourrait se trouver de sulfate de soude ou de potasse, puis de constater, avec les précautions ordinaires, sur une autre partie de l'acide, la quantité de chlore par l'azotate d'argent, et la quantité d'acide sulfurique par l'azotate de baryte. On emploiera en azote de plomb l'équivalent du chlore, plus celui de l'acide sulfurique trouvés.

(**) D'après un travail récent de M. Kolb, ingénieur de l'École centrale (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, août 1866).

Digitized by Google

7. Consommation annuelle et applications.

On consomme en France environ 4 500 000 kilogr. d'acide azotique pour les divers usages énumérés ci-après :

Fabrication de l'acide sulfurique; dérochage du cuivre, des bronzes et laitons; affinage de l'argent et de l'or; préparation de l'eau régale pour dissoudre l'or et le platine et attaquer divers métaux et alliages; dédorage des cuivres et laitons dorés (par une immersion dans le mélange de quelques centièmes d'acide azotique avec l'acide sulfurique chauffé à 200°); *préparation des azotates de mercure, de cuivre, d'argent* (pierre infernale), *azotate de plomb, bichlorure d'étain; sous-azotate de bismuth* (fréquemment employé en médecine); *fabrication de l'acide oxalique, des amorces fulminantes, du pyroxyle* (coton-poudre), *de la nitro-glycérine, de la dextrine, du précipité rouge* (deutoxyde de mercure); *gravure* dite *à l'eau-forte; sécrétage des poils pour la chapellerie; essais de l'or, de l'argent, du bronze, des soudes contenant des sulfures; séparation de l'étain* (attaqué et converti en acide métastannique SnO^2 insoluble); *épuration complète de l'argent* (*); *préparations diverses et incinérations* dans les laboratoires de chimie, *cautérisations, impressions en jaune orangé sur soie* (par l'action successive 1° de l'acide à 24° épaissi au moyen de la gomme, et 2° de l'ammoniaque étendue). Fabrication de l'*acide picrique* (carbazotique) pour la teinture de la soie en jaune citrin (*voy.* à la fin du 2e volume les applications des *huiles* extraites des goudrons, résidus des usines à gaz d'éclairage).

On fait très-fréquemment usage de l'acide azotique pour des travaux de recherches expérimentales en raison de ses propriétés oxydantes non-seulement sur les métaux, mais sur les substances organiques; il transforme l'indigo en acide indigotique, le camphre en acide camphorique, l'huile d'amandes amères en acide benzoïque, etc.

(*) 500 grammes d'argent ordinaire, dissous dans l'acide azotique, la solution étendue de 8 litres d'eau distillée, déposée, filtrée (triple papier), on élimine ainsi des traces d'or. La liqueur limpide précipitée en agitant avec acide chlorhydrique, le liquide clair décanté, on lave par décantation le précipité avec de l'eau jusqu'à cessation de traces de cuivre par le prussiate de potasse. Le chlorure d'argent ainsi épuré est desséché au bain-marie dans une capsule de porcelaine; puis on en effectue la réduction à l'état métallique dans un creuset en ajoutant pour 100 parties 70 de craie et 4 de charbon de bois. Le culot obtenu, lavé, refondu sous une couche de charbon est coulé en lame et représente l'argent pur, dit à 1000 millièmes.

Digitized by Google

Applications du bisulfate de soude résidu de la fabrication de l'acide azotique.

On ne saurait employer plus utilement ce bisulfate qu'en le faisant entrer dans les mélanges qui ont pour but d'obtenir le sulfate de soude neutre par la décomposition du sel marin : dans cette application, en effet, le double équivalent d'acide sulfurique décompose un équivalent de chlorure de sodium, et ici la température plus élevée pour compléter la réaction n'offre aucun inconvénient (*voy.* plus haut la *fabrication de la soude artificielle*).

On peut aussi se servir du bisulfate de soude pour fabriquer l'acide sulfurique fumant dit de Nordhausen (*voy.* p. 305).

Digitized by Google

ACIDE BORIQUE.

1. PRODUCTION NATURELLE. — 2. COMPOSITION, PROPRIÉTÉS. — 3. HISTORIQUE. — 4. THÉORIE DE LA FORMATION DE L'ACIDE BORIQUE. — 5. EXTRACTION MANUFACTURIÈRE. — 6. ÉPURATION DE L'ACIDE BORIQUE. — 7. APPLICATIONS.

1. Production naturelle.

L'acide borique n'existe guère à l'état libre que dans des produits gazéiformes journellement amenés à la surface du sol par des (*fumerolles* ou *suffioni*) phénomènes analogues à ceux qui entourent plusieurs productions volcaniques; cette source, naguère sans importance, fournit actuellement la plus grande partie de l'acide borique consommé en Europe.

A l'état de combinaison avec la magnésie (*boracite*), la chaux ou la soude (*borax*), l'acide borique est assez abondant en certaines contrées; les eaux naturelles qui tiennent en solution le borate de soude dans l'Inde, la Perse, la Chine, l'île de Ceylan, la Tartarie méridionale, donnent, par leur évaporation spontanée, le borax brut du commerce, que l'on emploie encore concurremment avec le borax fabriqué au moyen de l'acide borique de Toscane et de la soude artificielle (*). On traite le borax brut des deux origines par le même procédé de raffinage décrit plus loin.

2. Composition, propriétés.

2 équivalents de bore (**) et 6 équivalents d'oxygène composent l'acide borique dont l'équivalent $2BO^3$ est de $272,30 + 600 = 872,3$ (***). Cet acide est blanc, soluble dans l'eau, cristallisable

(*) Le borate de soude a été rencontré dans les eaux thermales de Wiesbaden et d'Aix-la-Chapelle, par M. Frésénius, dans celles de Baréges, Bagnère-de-Luchon, Cauterets, d'Olette (Bouis), de Vichy; dans les potasses des végétaux, la pegmatite de l'Aveyron et le feldspath des Pyrénées.

(**) On peut obtenir le bore en décomposant à chaud l'acide borique par le potassium. Le bore amorphe brûle facilement, tandis qu'à l'état cristallisé graphitoïde, il ne s'enflamme pas chauffé au rouge en contact avec l'air. La découverte du bore a été simultanément faite en France par Gay-Lussac et Thénard, en Angleterre par Davy.

(***) Si l'on représente l'équivalent du bore par 136,15, l'acide borique $=436,15$, et 2 équivalents $=872,30$; en se combinant à la soude, 387,5 forment le *borax* $=1259,80$.

Digitized by Google

par refroidissement en petits prismes ou en lamelles, lorsque la solution est rendue un peu visqueuse (par l'albumine); ses cristaux, qui contiennent 6 équivalents = 675 ou 0,436 d'eau, perdent la moitié de cette eau à la température de 100°, 5 équivalents sur 6 à + 160°, en prenant une fluidité visqueuse, et le reste à une plus haute température; à la température rouge, devenu anhydre, il peut être facilement étiré en fils très-longs et déliés. L'acide borique cristallisé est doué d'une faible saveur acidule, aussi fait-il seulement virer au violet vineux la couleur bleue du tournesol, et non au rouge clair, comme la plupart des autres acides. L'eau n'en dissout que 2 pour 100 à + 10° et 8 à 100°; l'alcool et l'esprit de bois peuvent aussi dissoudre l'acide borique, et ces solutions brûlent avec une flamme verte.

L'acide borique en cristaux, soumis à une température élevée, se fond et bouillonne; une partie, entraînée avec la vapeur d'eau, se sublime et se dépose en paillettes légères, diaphanes, brillantes; la portion restée anhydre éprouve, à une température rouge clair, la fusion ignée, et peut alors être étirée en fils vitriformes très-ductiles pendant que la transition de l'état liquide à l'état pâteux et solide s'effectue graduellement. L'acide borique présente donc des analogies avec la silice ou acide silicique, quoique bien plus fusible; aussi les borates sont-ils plus facilement fusibles que les silicates, et leur introduction dans la composition du verre et des couvertes des émaux formant des boro-silicates rend-elle ces produits plus faciles à fondre et à travailler. L'acide borique liquéfié à une température rouge cerise n'entre pas en ébullition, quoiqu'il se vaporise lentement au rouge blanc.

Cette grande résistance explique son action à une température élevée sur les sels qu'il décompose : par exemple, les sulfates dont il chasse l'acide à une haute température, tandis qu'à froid ou à 100° il n'agit pas sur eux, et qu'à ces températures, au contraire, les borates sont décomposés par l'acide sulfurique.

3. Historique.

La découverte de l'acide borique fut faite en 1702 par Homberg. Gay-Lussac et Thénard démontrèrent les premiers, en 1808, la composition de cet acide qui fut reconnue par Davy presque en même temps à Londres. La première observation à laquelle se rattache l'exploitation industrielle remonte à 1776. Hœffer et Mascagny constatèrent alors la présence de l'acide bo-

Digitized by Google

rique dans de petites mares d'eau (appelées *lagoni*) situées au milieu des maremmes de la Toscane, et qui reçoivent d'abondantes vapeurs souterraines; la source de ces vapeurs paraît, d'après Brongniart, être sous ou dans le terrain de transition. Elles traversent une masse épaisse de calcaire compacte (*), amenant à la superficie du sol un mélange de liquide globulaire, de vapeurs, de gaz et de matières terreuses; ce courant, à la température de 98 à 100° (**), sort par de nombreuses fissures ou canaux qu'il a creusés dans le sol; il répand dans l'air des nuages blanchâtres au-dessus de ces embouchures, disséminées sur une étendue de plusieurs kilomètres.

Partout où ces jets de vapeurs, appelés *suffioni*, traversent les eaux des *lagoni*, ils y laissent, au bout de quelque temps, 1 à 1 centième ½ d'acide borique; lorsque les vapeurs arrivent sans rencontrer une certaine masse d'eau, elles ne contiennent pas d'acide. Si l'on tient compte de cette circonstance et de la composition des courants de vapeur, voici comment on peut expliquer ces phénomènes remarquables, ainsi que les curieux résultats de l'exploitation manufacturière en question.

4. Théorie de la formation de l'acide borique.

Partant d'abord d'une hypothèse présentée par M. Dumas, on admettra que vers l'origine des sources profondes, d'où les gaz ou vapeurs émanent, il existe un dépôt de sulfure de bore (BS^3). Si l'on suppose que l'eau de la mer puisse pénétrer continuellement, et en quantités limitées, jusqu'à ce dépôt, on comprendra que l'eau décomposée par le sulfure de bore produise une combinaison entre le soufre de celui-ci et l'hydrogène de l'eau, et dégage aussitôt de l'acide sulfhydrique, tandis que l'oxygène de l'eau, s'unissant au bore, engendrera de l'acide borique. Ce n'est pas tout : la température élevée donne lieu à la décomposition de plusieurs substances contenues dans l'eau de la mer : 1° du

(*) Dans toutes ces montagnes on rencontre une série d'accidents ayant donné naissance soit aux serpentines, soit aux marbres-jaspes ou agates, soit enfin aux filons métallifères. (*Lettre de MM. Ch. Sainte-Claire-Deville et Leblanc à M. Élie de Beaumont*, 2 novembre 1857.)

(**) Cette température que j'avais reconnue a été retrouvée par MM. Ch. Sainte-Claire-Deville et Leblanc : ces savants observateurs ont en effet constaté que malgré une forte pression la vapeur des *suffioni* n'atteint pas 100°, elle varie de 92 à 99°.

Digitized by Google

chlorure de magnésium : de là, formation d'acide chlorhydrique et de magnésie ; 2° des matières organiques azotées, qui produisent du carbonate d'ammoniaque, transformé lui-même en chlorhydrate d'ammoniaque et acide carbonique.

L'acide borique, entraîné par l'eau et le courant de gaz, doit se déposer à une certaine distance. Nous verrons comment ce dépôt peut être repris plus tard.

Sous l'influence de l'air et des terrains poreux, dans les parties rapprochées de la superficie du sol, l'air réagissant sur l'acide sulfhydrique, en brûle intégralement une partie, donnant ainsi de l'acide sulfurique et de l'eau ; une oxydation moindre forme de l'acide sulfureux qui, en présence de l'acide sulfhydrique, produit de l'eau et dégage le soufre. Dans les deux cas, la proportion de l'azote augmente dans les gaz. Enfin, ces produits attaquant la masse calcaire, ainsi que les argiles parfois pyriteuses qu'ils traversent, introduisent dans les eaux des *lagoni*, des solutions troubles contenant, en proportions très-variables, les produits suivants : acide borique, sulfate de chaux, sulfate de magnésie, sulfate d'ammoniaque et sulfate double d'ammoniaque et de magnésie, chlorure de fer ; acide chlorhydrique, matières organiques, huile essentielle (à odeur de marée), argile, sable.

J'ai recueilli dans un appareil particulier les gaz qui s'échappent avec la vapeur d'eau d'un des *suffioni* en Toscane ; ils ont donné à l'analyse : acide carbonique 0,573, azote 0,348 et acide sulfhydrique 0,0133. Quant à l'oxygène que j'y avais rencontré, il devait dépendre du mélange d'une petite quantité d'air, car depuis lors M. le professeur Schmidt a constaté l'absence de ce gaz. Plus récemment encore, MM. Ch. Sainte-Claire-Deville et Leblanc ont signalé, outre l'absence de l'oxygène, la présence d'un gaz hydrocarburé dans toutes ces émanations (*) et d'hydrogène. Cet appareil est indiqué par la figure 7, planche XII ; il se composait d'une sorte de cloche A en plomb très-épais, pesant environ 120 kilogr. (qui fut cependant renversée une fois par la pression du gaz). Cette cloche, posée sur un des *suffioni* assujetti avec un talus de glaise et un madrier chargé de roches, communiquait, par la douille *a* et un tube en plomb coudé, avec un tonneau

(*) Cet hydrocarbure a sans doute des relations d'origine avec l'huile essentielle que j'ai rencontrée dans les acides boriques bruts, et pourrait provenir comme elle de la décomposition et volatilisation des matières organiques de l'eau de mer, auxquelles j'avais effectivement attribué un rôle dans la produc-

Digitized by Google

cerclé en fer B. Lorsque la vapeur et les gaz des *suffioni* eurent chassé tout l'air contenu dans ce tonneau, on ouvrit le robinet *c* qui mit en communication les gaz non condensés avec 1° un vase intermédiaire devant retenir la vapeur d'eau condensée, 2° deux tubes à boules DE contenant : l'un de la potasse en solution, l'autre du sous-acétate de plomb. Un tube G dirigeait ensuite les gaz non absorbés dans un baril H plein d'eau. En ouvrant plus ou moins le robinet I, on fit écouler l'eau et régulariser le passage du gaz en même temps qu'on le mesurait. Lorsque le baril fut vide, on ferma le robinet *a'* ; on prit un litre du gaz non condensé à l'aide d'un flacon plein d'eau (fig. 8, dessin amplifié) et muni de deux tubes ; l'un *k*, pénétrant jusqu'au fond, fut mis en communication avec l'intérieur du baril en déplaçant un bouchon. Laissant alors écouler l'eau par le deuxième tube L, le gaz prit sa place, et on put fermer le flacon sous l'eau et l'emporter pour analyser ce gaz, et compléter l'analyse des gaz absorbés par les solutions de potasse et de sous-acétate de plomb.

L'acide borique, avons-nous dit, manque dans les vapeurs des *suffioni*, tandis que celles-ci l'apportent dans les eaux qu'elles traversent directement. On pourrait expliquer ce fait qui, lui-même, dirige l'exploitation que nous allons décrire : il suffit d'admettre que l'acide borique s'est déposé dans le parcours des vapeurs, que là il ne saurait plus être entraîné sans une cause accidentelle ; qu'enfin, c'est précisément une pareille cause que l'on provoque en entourant une ou plusieurs embouchures des *suffioni* avec une maçonnerie cimentée d'argile, puis remplissant d'eau ces cavités. Tout en admettant l'utilité de cette pratique, MM. Sainte-Claire-Deville et Leblanc considèrent l'effet utile de

---

tion des matières étrangères, qui accompagnent l'acide borique (*voy.* p. 311 et 317 de la 3e édition).

Voici les résultats de plusieurs analyses des émanations de Larderello :

Suffioni.	Le plus bas.	Le plus élevé.		Gaz non absorbables.	
Acide sulfhydrique	4,4	3,7	85,1	A	43,35
Acide carbonique	94,6	90,7		H	28,56
Oxygène	0	0	2,7	C^2H^4	28,09
Azote et gaz combustible	4,3	5,6	12,2		
	100	100	100		100

En prenant toutes les précautions pour recueillir l'acide sulfhydrique, MM. Leblanc et Deville en ont obtenu 6,4 pour 93,6 d'acide carbonique.

Digitized by Google

l'eau comme étant d'arrêter l'acide borique existant dans la vapeur (et qu'ils y ont rencontré en traces sensibles en recevant dans une solution de potasse le mélange de vapeurs et de gaz).

L'eau glisse sur les parois des canaux souterrains; parfois absorbée, elle est vomie de nouveau avec les gaz. Dans ces mouvements divers, il est probable qu'elle peut atteindre les dépôts d'acide borique, et qu'elle leur apporte le véhicule capable d'entraîner cet acide (*).

5. Extraction manufacturière.

Dans les dix fabriques (**) établies actuellement sur les points accessibles des coteaux des Maremmes, non loin de Pomerance, où les *suffioni* se montrent plus nombreux, les dispositions sont semblables.

Les *suffioni* par groupes de deux, trois, jusqu'à quatorze sont entourés de bassins en maçonnerie, AB, CD, EF, GH (pl. XII, fig. 1). A la partie inférieure de ces bassins, appelés *lagoni*, des tuyaux en bois *a*, *b*, *c*, *d* permettent de faire écouler l'eau. On introduit dans le bassin supérieur AB de l'eau d'une source voisine, en profitant en général d'une pente naturelle, quelquefois en l'élevant à l'aide de pompes. Les gaz et les vapeurs des *suffioni* traversent sans cesse le liquide en l'agitant et le projetant à 1, 2 et 3 mètres de hauteur. Au bout de vingt-quatre heures, on vide toute cette eau bourbeuse dans un deuxième bassin CD; on remplit le premier bassin d'eau nouvelle, et l'on fait passer successivement ainsi, dans quatre ou cinq bassins étagés, le liquide, qui est aussitôt remplacé.

Le bassin GH, situé le plus bas, verse le liquide dans de grands réservoirs rectangulaires en maçonnerie I, J, K (fig. 2), appelés

---

(*) En se fondant sur cette hypothèse que j'avais primitivement émise, on a enfoncé un tube dans un des *suffioni* de la fabrique de Larderello ; puis, à l'aide de la pression produite par la colonne d'eau introduite dans le tube, le liquide se trouve, au bout d'un temps plus ou moins long, rejeté au dehors : il est alors plus chargé d'acide borique que dans les *lagoni* à barbotage (*voy.* page suivante). La pratique paraît donc, depuis deux ans, avoir justifié ce complément de la théorie en question.

(**) Désignées sous les noms de Monte Cerboli, Larderello, San Federigo, Castel Nuovo, Sasso, Monte Rotondo, Lustignano, Serrazzano, Lago, San Eduardo. Chacune de ces fabriques contient 8, 15, 17, 30 et jusqu'à 35 *lagoni*, ayant de 10 à 20 mètres de diamètre, distants les uns des autres de 50 à 200 mètres et recevant chacun plusieurs *suffioni*

Digitized by Google

vasques, où les matières terreuses se déposent. De la dernière vasque, la solution est décantée dans des chaudières évaporatoires L, M, N, O, P, Q (fig. 2 et 3) disposées en gradins (*).

Dans l'origine de la fondation de ces fabriques, en 1812, l'évaporation se faisait entièrement à l'aide de la combustion du bois; mais le prix de ce combustible, devenant de plus en plus élevé, rendit bientôt l'opération trop dispendieuse, et l'industrie succomba, ne pouvant soutenir la concurrence avec le borax de l'Inde. Un ingénieux manufacturier parvint à la relever presque aussitôt, grâce à une idée simple, mais importante, puisqu'elle changea la cause de perte en une source de profits. Larderel imagina de supprimer tout emploi de combustible, et d'emprunter aux vapeurs de quelques *suffioni* mal situés l'énorme quantité de chaleur nécessaire à l'évaporation des eaux et à la dessiccation des produits; il en résulta une économie telle qu'en peu d'années une fortune considérable récompensa l'auteur de cette idée, qu'il avait su réaliser en dépit d'une foule de difficultés locales.

Les dispositions en elles-mêmes sont peu compliquées : la vapeur, amenée par des conduits en bois ou en poterie, est introduite sous les deux dernières chaudières Q d'une batterie étagée. La vapeur parcourt, en se condensant, l'intervalle compris entre le fond des chaudières Q, P, O, N, M, L et une maçonnerie en briques, chaux et ciment, qui laisse écouler l'eau condensée; l'excès de vapeur et des gaz non condensables sort vers l'extrémité supérieure de la batterie.

Les chaudières sont en plomb; elles ont $2^{m},90$ en carré et 33 centimètres de profondeur; elles sont soutenues par des chevrons en bois assez rapprochés.

Le liquide, décanté de la dernière vasque K, remplit d'abord les huit premières chaudières L, M, N, O; il est échauffé et s'évapore pendant vingt-quatre heures; de $1^{\circ},3$ il se concentre à $2^{\circ},5$ environ; on le fait passer alors, à l'aide de siphons, dans les quatre chaudières suivantes, où il séjourne et s'évapore durant vingt-quatre heures : il marque environ 5°. On le décante de même dans les quatre dernières chaudières, où il reste vingt-quatre heures encore, et de 5° il arrive à 10°. La température, comme la vapeur, suit une marche inverse : ainsi, le liquide des quatre chaudières inférieures marque 80° c^{x}; dans les quatre

(*) Ces chaudières sont au nombre de seize et disposées en deux rangées; on n'en a dessiné que douze dans la figure 3, afin de ménager l'espace.

Digitized by Google

précédentes, la température est de 75°, et elle s'abaisse de 71 à 60° dans les huit plus élevées. Dans toutes ces chaudières, il se forme des dépôts abondants et des incrustations de sulfate de chaux cristallin que l'on enlève pour les jeter.

La solution concentrée marquant 10° à l'aréomètre, est versée par des entonnoirs R, R dans des cristallisoirs S, S (fig. 2, 3 et 4) : ce sont des cuves en bois doublées de plomb. Au bout de vingt-quatre heures, la cristallisation s'y est opérée ; on décante l'eau mère dans des réservoirs inférieurs, et l'on verse celle-ci dans les quatre chaudières Q, P, quelques heures avant la fin d'une concentration semblable à celle que nous venons de décrire.

Les cristaux sont retirés avec un puisoir, mis dans des mannes d'osier J, et, après vingt-quatre heures d'égouttage, on les verse sur la sole en briques CC d'une étuve D (fig. 5) chauffée par la vapeur des *suffioni*, qui circule de A en B sous un carrelage. L'acide, étendu en couche de 5 à 8 centimètres, retourné plusieurs fois par jour, est sec au bout de vingt-quatre heures ; on l'embarille alors pour l'expédier. Une opération, dans une pareille batterie, donne 90 kilogr. d'acide.

La figure 6 (pl. XII) indique une modification introduite dans l'appareil évaporatoire. Le liquide déposé successivement dans les vasques A, B est décanté de cette dernière dans une chaudière plate C, qui se déverse par un trop-plein *denté*, sur une nappe en plomb D E, inclinée, longue de 45 à 50 mètres et présentant des ondulations qui forment une série de petits caniveaux : le liquide en coulant sur cette nappe s'évapore graduellement et arrive dans le bassin F, au degré convenable pour la cristallisation ; le chauffage a lieu au moyen de la vapeur d'un des *suffioni*, introduite sous le bassin E et montant jusqu'en C. Toutes ces manipulations se font comme nous l'avons dit ; elles sont plus faciles et la quantité de plomb, pour un égal effet d'évaporation, est moins considérable.

Accidents de l'extraction. — Quelques accidents remarquables semblaient menacer d'anéantir cette industrie ; nous indiquerons seulement ici les deux principaux.

L'un consiste dans la désagrégation du terrain par l'action incessante des vapeurs souterraines. Ce phénomène rend parfois très-dangereux le parcours entre les *lagoni*, ainsi que les opérations manuelles indispensables pour faire écouler les eaux des uns dans les autres et pour réparer les maçonneries et les conduits : il est souvent arrivé que des cavités, creusées par la va-

Digitized by Google

peur sous les sentiers, ont occasionné la chute des ouvriers dans des creux pleins de vapeur ou de liquide brûlant, masqués par une croûte peu épaisse de terrain. Une observation attentive, et la précaution de frapper le sol en avant avec une perche lorsqu'on marche sur ces sentiers, diminuent les chances d'accidents, souvent graves, que nous venons de signaler. Parfois aussi la vapeur occasionne des bouleversements tels, que les *lagoni* sont démolis et les eaux dispersées. Il arrive enfin que des orages répandent sur les *lagoni*, toujours en plein air, des eaux torrentielles qui endommagent les travaux, et entraînent les eaux déjà chargées. En somme, ces pertes accidentelles n'augmentent que de quelques centièmes les frais généraux.

L'autre phénomène, en apparence plus menaçant encore, consiste dans l'énorme dégagement d'hydrogène sulfuré répandu sans cesse avec les vapeurs des *suffioni*. Ce gaz domine tellement dans l'air même des habitations distantes des usines, que l'odeur forte de l'acide sulfhydrique y règne toujours, et que les pièces d'argenterie, les peintures à la céruse, et même les cartes de visite (glacées au carbonate de plomb) tenues dans la poche, deviennent noires, en quelques jours, par sulfuration ; qu'ainsi, on a dû exclure des habitations situées auprès de ces fabriques les objets sulfurables de ce genre (*voy*. plus loin les chapitres *Aluminium*, *Céruse* et *Blanc de zinc*).

Ces circonstances ont, dans l'origine, fait attribuer à l'air ambiant une insalubrité d'autant plus redoutable en apparence, que l'on avait cru pouvoir expliquer l'insalubrité bien réelle des vallées voisines par les émanations de l'hydrogène sulfuré.

Les faits mieux observés ont prouvé que ce gaz infect n'est pas la cause des maladies endémiques ; qu'il n'entre même pour rien dans les effets pernicieux de la *mal' aria* des Maremmes. En effet, dans les vallées insalubres, le gaz sulfhydrique est à peine sensible, tandis que dans les usines où le gaz est toujours abondant, aucune affection spéciale ne s'est manifestée. La salubrité complète de l'air de ces usines est aujourd'hui reconnue ; et le préjugé qui faisait croire au danger du séjour près des *lagoni* est entièrement dissipé.

6. Épuration de l'acide borique.

L'acide obtenu par le procédé que nous venons de décrire est loin d'être pur : il contient, en effet, toutes les substances étran-

Digitized by Google

gères solubles restées dans les eaux mères : les proportions de ces matières varient d'ailleurs suivant la composition et l'état de désagrégation du sol dans chaque fabrique.

Voici les limites entre lesquelles j'ai constaté ces variations :

Acide borique cristallisé	74,0 à	84,00 (= 41,5 à 47 d'acide pur).
Eau hygroscopique	7,0	5,75
Sulfate double d'ammoniaque et de magnésie (*)	14,0	8,00
Sulfate de chaux, argile, sable, soufre	2,4	1,25
Matière organique azotée, huile essentielle à odeur de marée, chlorure de fer, chlorhydrate d'ammoniaque, acide chlorhydrique, etc.	2,6	1,00
	100,0	100,00

L'acide, tel qu'il sort des fabriques, retient donc de 16 à 26 centièmes de matières étrangères, ou en moyenne 21 pour 100, dont tous les frais d'emballage, de transport, etc., sont supportés en pure perte par le consommateur (**). On éviterait cette dépense improductive qui nuit beaucoup aux débouchés, en épurant l'acide sur place. Un simple lavage méthodique y suffirait si, d'ailleurs, on avait la précaution, avant de verser dans les cristallisoirs, d'éliminer le sable et l'argile par une décantation soignée : les eaux de lavages, rapprochées, donneraient des cristaux d'acide borique à épurer ; enfin, les eaux mères pourraient être traitées directement, et distillées avec de l'hydrate de chaux, peu coûteux dans cette localité : elles donneraient ainsi de l'ammoniaque condensable dans l'eau ou dans l'acide sulfurique à 54°, donnant ainsi des produits directement vendables (*voy.* 2e volume, *Fabrication des produits ammoniacaux avec les eaux du gaz*).

L'acide borique, épuré, séché, comme nous l'avons dit plus haut, pourrait être encore diminué de poids en poussant sa des-

(*) Les sulfates de chaux, de magnésie et d'ammoniaque qui se trouvent dans l'acide borique brut occasionnent au fabricant de borax une perte résultant de la transformation de ces sulfates en sulfate de soude aux dépens d'une quantité équivalente de carbonate de soude dont la valeur commerciale est au moins double de celle du sulfate de soude.

(**) On obtiendrait probablement dès la première cristallisation l'acide moins chargé de substances étrangères, si les eaux qui se succèdent dans les *lagoni* y faisaient un moins long séjour ; il importerait donc beaucoup de déterminer, par des expériences multipliées, la durée du séjour de l'eau dans chacun des *lagoni*, qui correspondrait au maximum du produit ; car tout le temps d'un séjour plus long ne peut que diminuer la récolte totale et rendre plus impurs les produits (une nouvelle disposition a permis de réaliser ce *desideratum* : *voy.* ci-dessus, p. 925 note).

Digitized by Google

siccation au terme que permet une température de 100° : on éliminerait ainsi la moitié des 6 équivalents d'eau de cristallisation, et 100 kilogr. d'un pareil acide représenteraient plus de 150 kilogr. de l'acide brut tel qu'il est expédié maintenant (*). Les frais de cette épuration seraient très-largement compensés par la diminution des frais de transport, emballages, etc., et les applications, devenues plus faciles avec un acide plus constant dans sa composition, développeraient les débouchés. L'acide borique devrait d'ailleurs être acheté au titre pur par les consommateurs, car alors les fabricants n'hésiteraient plus à l'épurer sur les lieux de production, et chacun y gagnerait.

Les moyens d'essais sont très-simples : ils consistent à déterminer d'abord l'eau en excès sur celle qui constitue l'acide cristallisé à 6 équivalents d'eau, par une dessiccation à +40 ou 45° dans une étuve, ou dans le vide (**); on fait ensuite dissoudre tout l'acide borique par l'alcool, et le résidu pesé donne le poids des matières étrangères, à 1 centième près, formé de chlorures et de matière organique que l'on pourrait apprécier en transformant l'acide borique de la solution alcoolique rapprochée en *borate neutre*, par 1 équivalent de soude caustique, $2BO^3,NaO$. Ce borate, lavé par l'alcool et pesé, indiquerait l'acide pur employé.

7. Applications.

Le principal emploi de cet acide consiste dans la fabrication du borax que nous allons décrire ; c'est même en passant à l'état de borate que l'acide borique agit dans certains composés vitri-

---

(*) Voici en effet la composition et les poids équivalents de l'acide borique sous ces différents états :

Acide anhydre pur $2BO^3 = 872,3$ ou pour 100 = acide sec.....			100
— cristall. $= 872,3 + 675\,(2BO^3,6HO) = 1547,3$ ou p. 0/0 = eau 43,6 + acide sec.			56,4
— séché à 100° $= 872,3 + 337,5\,(2BO^3,3HO) = 1209,8$	28,0	»	72
— séché à + 160° $872,3 + HO(2BO^3,HO) = 984,8$	11,43	»	88,56
Correspondant au borate $2BO^3,NaO$.			
Acide brut du commerce = eau et matières étrangères.....	55,0	»	45

(**) On parvient à déterminer la proportion d'eau totale, y compris l'eau de cristallisation, en chauffant dans un tube courbe, au rouge naissant, l'acide borique recouvert d'une couche de chaux hydratée, préalablement chauffée à la même température ; celle-ci arrête la portion d'acide borique qui se sublime, et la différence de poids avant et après la calcination indique la quantité d'eau volatilisée, que d'ailleurs on pourrait recueillir.

Digitized by Google

fiables, où on le fait entrer à l'état libre. Quelquefois il est ajouté dans des enduits appliqués intérieurement aux cassettes pour donner une vapeur qui vernit les pièces de porcelaine. On fait usage de l'acide borique épuré pour préparer, dans les pharmacies, la crème de tartre soluble; pour composer, avec 100 fois son poids d'eau, une solution qui sert à imprégner les mèches des bougies stéariques, afin de faire courber ces mèches et de vitrifier leurs cendres (*voy.* la fabrication des *bougies stéariques* décrite dans le 2e volume); pour vitrifier et analyser certaines roches contenant de la soude ou de la potasse que l'on se propose de doser.

Digitized by Google

BORAX.

1. COMPOSITION ET PROPRIÉTÉS DU BORAX SOUS LES TROIS ÉTATS : ANHYDRE, PRISMATIQUE, OCTAÉDRIQUE. — 2. ÉTAT NATUREL. — 3. FABRICATION DU BORAX. — 4. RAFFINAGE. — 5. APPLICATION DES BORAX PRISMATIQUE ET OCTAÉDRIQUE. — 6. PRÉPARATION DU BORATE D'AMMONIAQUE. — 7. PRÉPARATION DES TISSUS INFLAMMABLES. — 8. PRINCIPAUX FONDANTS POUR LES COULEURS VITRIFIABLES; ÉMAIL BLANC, DOSAGE DES PÂTES ET GLAÇURES DE LA PORCELAINE OPAQUE.

1. Composition et propriétés du borax sous les trois états : anhydre, prismatique, octaédrique.

Ce sel est formé d'acide borique $2BO^3 = 872,3$ uni à la soude, $NaO = 387,5$; son poids équivalent est donc représenté par 1259,8 à l'état anhydre; cristallisé en prismes, il prend 10 équivalents d'eau $= 1125$; son équivalent devient 2384,8; il contient 0,472 de son poids d'eau. Une autre variété commerciale, cristallisée en octaèdres, ne contient que 5 équivalents d'eau, et se représente (toujours pour 1 équivalent de borax) par $1259,8 + 562,5 = 1821,3$; il contient seulement 0,308 de son poids d'eau.

Le borate de soude prismatique pur est blanc, diaphane, en prismes plus ou moins volumineux, hexaèdres, terminés par une pyramide trièdre; son poids spécifique est égal à 1705; sa cassure est vitreuse; sa solution offre une réaction alcaline prononcée, sa solubilité dans l'eau augmente avec la température :

QUANTITÉS DE BORAX PRISMATIQUE DISSOUTES PAR 100 D'EAU.

A 0°	2,83	A + 40°	17,90
A + 10°	4,65	+ 60	40,43
20°	7,83	80	76,19
30°	11,	100	241,13

Le borax prismatique, chauffé, se fond dans son eau de cristallisation. Cette eau, en se vaporisant, fait entrer le liquide en ébullition, puis gonfle considérablement toute la masse qui devient alors friable; le produit sec (borax anhydre) chauffé davantage, se ramollit, il éprouve la fusion ignée à la température rouge, et peut s'écouler en un liquide qui, refroidi, forme un verre diaphane; avant sa solidification complète, on peut l'étirer en fils.

Digitized by Google

Le borax octaédrique diffère du précédent par la moindre proportion d'eau qu'il renferme, par son poids spécifique plus considérable (1815). Ses cristaux adhèrent tellement entre eux que leur agglomération, détachée des parois des cristallisoirs, forme des plaques dures, sonores, tandis que les cristaux de borax prismatique n'ont entre eux presque aucune adhérence. Ces deux borax se distinguent encore en ce que le borax octaédrique reste transparent dans l'air sec, et devient opaque en s'hydratant (et formant des petits cristaux de borate prismatique) dans l'air humide. C'est tout le contraire relativement au borax prismatique : il reste transparent dans l'air humide, et devient opaque en perdant la moitié de son eau dans l'air sec. Ces deux borates perdent toute leur eau en se boursouflant par la chaleur ; desséchés, ils ne diffèrent plus en rien, et constituent le borax anhydre, dont le poids spécifique est égal à 2361.

Les propriétés du borax, lorsqu'il éprouve la fusion ignée en présence des oyxdes métalliques, sont remarquables et motivent ses principales applications. Le liquide, ainsi formé, à la température rouge, dissout les oxydes, et prend des teintes qui, en général, caractérisent chacun d'eux : ainsi le bioxyde de manganèse le colore en violet ou en bleu indigo; l'oxyde de cobalt lui donne une couleur bleue saphir; sa coloration par l'oxyde de fer est vert bouteille; par l'oxyde de chrome, vert émeraude; par le bioxyde de cuivre, vert clair bleuâtre; par le protoxyde de cuivre, rouge pourpre; par l'oxyde d'uranium, jaune clair (serin); par l'oxyde d'or, rouge vif, ou rose; par le chlorure d'argent, jaune d'ambre. De là l'emploi du borax pour essayer les oxydes, en les fondant avec lui sous le dard du chalumeau. On peut souvent obtenir la teinte du peroxyde d'un métal en chauffant le mélange par la pointe de la flamme qui est oxydante; on produit la teinte due au protoxyde en chauffant avec la partie interne de la flamme qui contient un excès de combustible et est désoxydante. Les oxydes blancs, avec le borax, donnent des vitrifications incolores ou légèrement jaunâtres. Pour effectuer cette expérience, on emploie un fil de platine contourné en cercle à son extrémité que l'on humecte et qu'on pose sur du borax anhydre en poudre. On ajoute une très-petite quantité de l'oxyde à essayer, puis on fond au chalumeau; la gouttelette, sorte de perle ainsi formée, offre, dès qu'elle est refroidie, la couleur caractéristique de l'oxyde.

Le borax, liquéfié à une haute température, non-seulement

Digitized by Google

dissout les oxydes à la superficie des métaux, mais encore forme une sorte de vernis impénétrable à l'air, qui préserve la surface métallique d'une nouvelle oxydation : c'est ce qui explique son utilité dans les brasures du fer avec le cuivre, du platine avec l'or, et de l'or avec divers alliages. La fusibilité et l'imperméabilité du borax le rendent utile pour garantir de l'oxydation les minerais, les alliages durs, etc., soit dans les essais métallurgiques, soit lorsqu'on opère la fusion des métaux dans des creusets.

2. État naturel.

Plusieurs lacs du Thibet contiennent du borate de soude en solution ; on trouve également ce sel dans l'île de Ceylan, en Chine, dans la Tartarie méridionale, au Pérou, dans les eaux des mines d'Escapa et de Vicquntizon au Potosi. C'était surtout de l'Inde et de la Chine que l'on faisait venir en Europe la plus grande partie du borax brut dit *tinkal* (ancien nom arabe qui signifie *soude-or*). On l'a raffiné d'abord à Venise, puis en Hollande. Aujourd'hui la fabrication et le raffinage du borate de soude s'effectuent en France, en Angleterre, en Italie, en employant, depuis l'année 1817, l'acide borique et le carbonate de soude, et suivant les procédés ci-dessous décrits.

On a découvert au Pérou du *borate de chaux* natif qui se présente en masses blanchâtres, légères, feuilletées, douces au toucher, ayant la composition suivante :

Acide borique	46,4
Eau	32,6
Chaux	14
Soude	5,2
Chlorure de sodium	1,8
	100

Il est facile de le traiter pour en obtenir du borax ; le meilleur procédé consiste à décomposer le borate de chaux par une quantité équivalente de carbonate de soude dans l'eau chauffée à 100°. Le carbonate de chaux se précipite, le borate de soude reste dissous ; on le fait cristalliser, comme nous l'avons dit plus haut.

Un borate double de chaux et de magnésie nommé hydroboracite a été découvert dans le Caucase.

Enfin la *boracite* (borate de magnésie $(MgO)^3$, $(BO^3)^4$ se rencontre dans les masses de gypse des terrains crayeux à Segeberg et à Lunebourg.

Digitized by Google

3. Fabrication du borax.

Dans une cuve en bois intérieurement doublée de plomb, munie d'un couvercle ouvrant en 2 ou 3 parties, on verse 1000 litres d'eau; on fait arriver un courant de vapeur par un tube qui plonge jusqu'au fond, qu'il contourne horizontalement; la vapeur, dégagée par d'étroites ouvertures en traits de scie faites au tube circulaire, traverse tout le liquide, l'échauffe et l'agite; lorsque la température arrive à 100°, on verse peu à peu 1300 kilogr. de carbonate de soude en cristaux, et dès qu'ils sont dissous, on ajoute par petites portions, et en soutenant la température, 1200 kilogr. d'acide borique : cet acide se combine à la soude, et dégage l'acide carbonique, qui produit une effervescence vive, surtout lorsqu'on projette les dernières portions : en effet, une partie du gaz acide carbonique ayant été retenue, et formant du sesquicarbonate, celui-ci donne, vers la fin de la saturation, 1 fois et demie plus de gaz que n'en pouvait fournir le carbonate. Dans ce moment, la projection d'une grande quantité d'acide borique, occasionnant une forte effervescence, pourrait faire monter le liquide par-dessus le bord de la cuve, et blesser les ouvriers.

Quelques instants après la dernière addition d'acide, l'effervescence cesse, bien que le liquide soit bouillant : sa température est d'environ 104°; il doit marquer 21 ou 22° à l'aréomètre Baumé : s'il était plus dense, on ajouterait de l'eau pour le ramener à ce terme; s'il était moins dense, on ajouterait assez de borax brut pour compléter le degré. On ferme le couvercle de la cuve, on laisse déposer pendant 10 ou 12 heures, puis on décante au robinet ou à l'aide d'un siphon, et l'on dirige, au moyen de tuyaux, plus ou moins allongés, la solution claire dans les cristallisoirs. Les cristallisoirs à borate de soude brut sont de grandes auges en bois doublées de lames de plomb épaisses de 5 millimètres ou en tôle de 1 à 2^{mm}; leur largeur peut être de $1^{m},66$, leur profondeur de $0^{m},33$, et leur longueur de 6 mètres, telle enfin qu'un seul de ces cristallisoirs puisse contenir tout le liquide soutiré de la cuve.

Il reste au fond de celle-ci un dépôt de sable, d'argile, de carbonates de chaux et de magnésie provenant des sulfates décomposés par le carbonate alcalin; on retire ces dépôts boueux par une bonde de fond, on les lave à l'eau chaude et l'on emploie, au lieu d'eau pure, les solutions qu'on en retire.

Digitized by Google

La première cristallisation du borax s'opère en 36 ou 72 heures, suivant la température de l'air ambiant : on fait alors écouler l'eau mère dans un réservoir en retirant une bonde de fond dont la tige en fer dépasse le niveau du liquide (il a fallu préalablement dégager au ciseau cette bonde des cristaux qui l'entouraient).

Les cristaux qui adhèrent la plupart aux parois sont détachés en traçant, dans l'épaisseur des incrustations qu'ils forment, des rainures, sans entamer le plomb; les plaques cristallines ainsi enlevées sont portées sur une aire en pente recouverte d'une nappe de plomb qui dirige l'eau mère dans un réservoir.

Pour les opérations suivantes, on remonte dans la cuve les eaux mères et les eaux de lavage des dépôts; on y ajoute du carbonate de soude, puis de l'acide borique dans les proportions relatives ci-dessus indiquées et de manière à porter la densité de la solution totale à 22° Baumé. On laisse alors déposer 10 ou 12 heures, on décante et l'on fait couler dans un cristallisoir comme la première fois.

Au bout de trois ou quatre opérations semblables, suivant que l'acide employé était plus pur ou moins impur, le sulfate de soude est assez abondant pour cristalliser dans les eaux mères : alors on soutire celles-ci dès que leur température s'est abaissée à 30 ou 31°.

Le maximum de solubilité du sulfate de soude ayant lieu à 33°, on comprend que sa cristallisation n'aura pas commencé lorsque celle du borax sera presque entièrement achevée. Après la cristallisation du sulfate de soude, l'eau mère évaporée dans une chaudière en fonte donnera une cristallisation de borax dont on séparera encore l'eau mère à la température de 30° centésimaux pour faire cristalliser le sulfate de soude à part. La solution plus impure encore contiendra alors probablement assez de sel marin pour qu'on doive l'extraire par précipitation à chaud en faisant bouillir cette solution; le liquide clair, décanté ensuite dans un cristallisoir, donnera par le refroidissement encore un peu de borax.

Chacun des sels épurés par le lavage ou par une deuxième cristallisation recevra son application spéciale, à moins que, pour éviter les frais d'épuration, on ne préfère les livrer, avec le peu de borax et de carbonate de soude qu'ils retiennent, aux verriers chez lesquels le sulfate, le carbonate et le borate de soude peuvent concourir à la fabrication des produits vitreux. Quant au

Digitized by Google

sel marin, comme il aurait beaucoup moins de valeur dans cette application, on préfère le raffiner pour le livrer soit à la consommation, soit pour les divers usages du sel non alimentaire. En tout cas, les eaux mères incristallisables sont évaporées à siccité : elles donnent une sorte de salin applicable à la fabrication du verre.

4. Raffinage.

On procède à cette opération de la même manière, soit qu'on emploie le borax fabriqué comme nous venons de le dire, soit qu'on veuille raffiner le borax brut tiré de l'Inde, de la Chine, etc.

Le raffinage du borax fut longtemps un secret conservé par les Vénitiens, qui monopolisèrent cette industrie : de là elle s'introduisit en Hollande et ne fut exercée en France que vers la fin du siècle dernier. Les procédés du raffinage étaient encore peu connus et imparfaits lorsque, vers 1815, la fabrication au moyen de l'acide borique sembla présenter des difficultés nouvelles; m'occupant alors de cette fabrication en grand, je parvins bientôt à déterminer les conditions de succès; c'est aujourd'hui une des opérations chimiques les plus simples.

Préparation du borax prismatique. — Ce borax, cristallisé sous la seule forme commerciale usitée à cette époque, s'obtient facilement en cristaux solides et assez volumineux pour qu'ils se prêtent aux manipulations des orfévres, bijoutiers, etc. ; il faut toutefois que la cristallisation ait lieu en grandes masses et qu'elle s'opère d'une manière lente et régulière, au sein d'un liquide contenant un léger excès d'alcali et ne dépassant pas une certaine densité.

Voici comment on réunit ces conditions : dans une cuve en bois doublée de plomb, ayant 2 mètres de diamètre et 3 mètres de profondeur, chauffée à l'aide de la vapeur libre par un tube plongeur, on porte environ 5600 litres d'eau à la température de l'ébullition. On tient plongé dans ce liquide, et retenu par une chaîne de suspension, un grand panier fait de tôle criblée de trous, ou de grosse toile métallique en fer; on remplit ce panier de cristaux (ou plaques cristallines concassées) de borax brut, et l'on en ajoute de nouvelles quantités à mesure que la dissolution a lieu; on verse dans le même panier 4 kilogr. de carbonate de soude cristallisé par chaque quintal métrique de borax, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que la solution marque 22° à l'aréomètre Baumé; alors on cesse d'introduire la vapeur, et lorsque le

Digitized by Google

liquide a déposé pendant 2 heures, on le soutire à l'aide du robinet placé à quelques centimètres au-dessus du fond dans un cristallisoir de forme presque cubique, ayant une section horizontale de $2^m,5$ en carré et $1^m,45$ de profondeur.

Ce cristallisoir de plomb, épais de 6 millimètres, est soutenu par une caisse en planches fortes ou madriers, maintenus par de fortes équerres et reliés par des traverses en bois que terminent des boulons en fer; il doit être fermé d'un couvercle doublé de plomb et dont la moitié antérieure se soulève par une chaîne passant sur une poulie et s'enroulant sur un treuil.

Dans une fabrique où l'on établit trois ou quatre cristallisoirs semblables, il convient de les disposer chacun dans une pièce à part n'ayant que les dimensions utiles au service du cristallisoir, afin qu'il n'y soit pratiqué aucune opération qui puisse occasionner des secousses ou des courants d'air froids, capables de troubler la cristallisation.

Le cristallisoir étant rempli jusqu'à 3 ou 4 centimètres de ses bords et le couvercle fermé, il s'établit bientôt, par la condensation de la vapeur, une couche d'eau sur la solution. Cette eau empêche la formation, à la superficie, de menus cristaux qui tomberaient au fond, où ils s'agglomèreraient en croûtes cristallines (*).

Au bout de 16 à 28 jours, suivant la température extérieure, la cristallisation est arrivée à son terme, et la température du liquide s'est abaissée à 27 ou 28°. Si l'on attendait davantage, les dernières parties des cristaux formés pourraient fixer avec elles des matières colorantes ou alumineuses précipitées par le refroidissement.

Trois heures après le soutirage, on relève les couvercles; deux hommes entrent dans le cristallisoir, détachent les cristaux en insérant entre leurs facettes, autant que possible, la lame d'un fort ciseau aciéré qu'ils enfoncent à coups de marteau en évitant d'entamer le plomb des parois.

Les cristaux sont enlevés dans les paniers de tôle et accumulés sur une table où ils se dessèchent spontanément, et dès le lendemain on peut les trier. On les emballe alors dans des caisses en bois blanc (tremble ou peuplier de Hollande) d'une contenance

(*) Dans les cristallisations d'autres sels en vases ouverts, on peut prévenir la formation des cristaux menus superficiels en versant une couche d'eau bouillante, épaisse de quelques millimètres, sur la solution saline.

Digitized by Google

de 60 kilogr., doublées intérieurement de feuilles libres de papier bleu indigo. Ces emballages, anciennement employés par les Hollandais, constituent ce qui reste des obligations imposées par le préjugé favorable aux produits de cette provenance, préjugé tel que nous fûmes obligés, pendant plusieurs années, d'imiter la teinte grisâtre des cristaux du borax et même l'usé des angles, ainsi que la poudre blanche, par un frottement sur des cribles produisant des effets semblables à ceux du transport. Aujourd'hui les consommateurs n'exigent plus toutes ces apparences pour accepter le borax de fabrication française, dont ils connaissent mieux les formes et la pureté (*).

Préparation du borax octaédrique. — Cet autre produit du raffinage est préférable pour toutes les applications, car il est plus solide, plus résistant, contient moins d'eau, se boursoufle moins, se fond plus vite et adhère mieux aux surfaces à braser.

Sa production accidentelle, en diminuant les quantités pondérales du borax cristallisé, soit dans les essais en petit, soit dans la fabrication, a longtemps donné lieu à des anomalies inexplicables, jusqu'au moment où je découvris la composition ainsi que les propriétés de ce borax (*voy.* p. 533) et les conditions suivantes, faciles à remplir, de sa formation.

On emploie pour obtenir le borax octaédrique, les mêmes ustensiles que pour préparer le borax prismatique; on ne change dans les opérations du raffinage que les relations entre le borax et l'eau.

Dans la cuve où la dissolution s'opère par l'eau chauffée à la vapeur, on ajoute du borax brut en plus grande quantité, et, au lieu de s'arrêter lorsque la solution marque 22°, on continue cette addition jusqu'à ce que l'aréomètre marque 30°; alors on fait couler le liquide dans le grand cristallisoir profond (indiqué p. 537), et la cristallisation commence dès que la température est descendue à 79° centésimaux. Au bout de 5 à 8 jours, lorsque le thermomètre dans la solution ne marque plus que 56°, tout le borax octaédrique est formé en cristaux adhérents aux parois et soudés entre eux. Si l'on attendait davantage, une nouvelle cristallisation commencerait et recouvrirait bientôt la

(*) Il serait très-facile de découvrir les cristaux d'alun qui seraient mêlés aux cristaux de borax, ceux-ci ont toujours une saveur douceâtre, et lorsqu'on les mouille une réaction alcaline prononcée; l'alun, au contraire, a une saveur très-acide, styptique et une réaction fortement acide.

Digitized by Google

première de cristaux prismatiques : il faut donc se hâter de tirer le liquide, à l'aide de 2 ou 3 siphons. Une grande célérité est d'autant plus utile, que le refroidissement produit par la rentrée de l'air précipite de menus cristaux prismatiques.

Lorsque le liquide est tiré, on laisse refroidir les cristaux le moins brusquement possible, puis, au bout de 5 ou 6 heures, on détache au ciseau le borax, qui s'enlève par plaques; on concasse celles-ci à volonté. On doit conserver ce borax à l'air sec, car l'humidité le désagrége en formant peu à peu du borax prismatique.

5. Application des borax prismatique et octaédrique (*).

Les propriétés du borax de soude, que nous avons énumérées plus haut, expliquent l'utilité du borax dans la soudure de l'or à l'aide d'alliages plus fusibles, les brasures du platine au moyen de l'or, et du fer à l'aide du cuivre ou du laiton. Il n'est pas moins utile dans les divers essais métallurgiques au creuset et au chalumeau, où il agit par sa fusibilité et sa résistance à la volatilisation; dans la préparation des alliages lentement fusibles, qu'il recouvre et préserve de l'action oxydante de l'acide; dans les compositions des couvertes pour les faïences dures. Dans les mélanges propres à confectionner les glaces et les divers objets en gobeleterie, la fluidité et le liant qu'il donne au verre facilitent le travail et rendraient son emploi plus fréquent si son prix n'était encore trop élevé.

Couleurs vitrifiables; émaux. — Le borax rend les fondants des couleurs vitrifiables et certaines couvertes suffisamment fusibles et très-ductiles, sans qu'on soit obligé d'ajouter un excès d'oxyde de plomb; il fixe la soude dans les silicates et permet d'éviter ainsi diverses défectuosités accidentelles (**).

Le borax entre encore dans la composition des strass blancs et colorés. Nous en parlerons en traitant du verre plombeux ou cristal. MM. Maës et Clémandot de Clichy ont préparé des boro-

---

(*) On devrait toujours préférer le borax octaédrique, qui, contenant moins d'eau, se boursoufle moins à la chaleur; cependant les habitudes et les préjugés qui en résultent font encore accorder la préférence au borax prismatique par un grand nombre de consommateurs.

(**) On trouvera les notions les plus exactes et les plus détaillées sur les poteries, leurs vernis, couvertes, décors de couleur, dorures, etc., dans le *Traité des arts céramiques*, par Alex. Brongniart.

Digitized by Google

silicates de potasse ou de soude et d'oxyde de zinc, qui constituent une nouvelle sorte de cristal remarquable par sa dureté, sa blancheur, surtout lorsqu'il est à base de potasse, et l'absence de bulles et de stries.

6. Préparation du borate d'ammoniaque.

On obtient facilement ce borate en saturant l'acide borique, délayé dans l'eau à $+ 50^0$, par l'ammoniaque en léger excès; la solution cristallise par le refroidissement en octaèdres rhomboïdaux, qui contiennent 4 équivalents d'eau de cristallisation (AzH^3, HO, $2BO^3$, 4HO); il s'effleurit dans l'air sec et perd une partie de son eau de cristallisation; ce borate, chauffé à la température rouge, laisse dégager son eau de cristallisation et l'ammoniaque; il ne reste que l'acide borique avec toutes ses propriétés.

7. Préparation des tissus ininflammables.

On a pu employer avec succès la solution du borate d'ammoniaque pour rendre les tissus ininflammables : car les tissus, ainsi imprégnés, lorsqu'on les expose à la flamme d'une bougie, par exemple, se carbonisent, puis l'eau et l'ammoniaque en se dégageant empêchent la flamme de se communiquer (*); la température s'élevant par le contact prolongé de la flamme, l'acide borique se fond et préserve la substance charbonnée d'inflammation à l'aide du vernis vitreux qu'il forme. Cette application du borate d'ammoniaque permet d'éviter les graves accidents qui se manifestent lorsque certaines parties des vêtements en tissus légers se trouvent par hasard approchés du feu de nos foyers, ou des flammes du gaz ou des bougies, et surtout de la rampe qui éclaire la scène des théâtres; l'extrême rapidité avec laquelle le feu gagne dans ces circonstances rend presque toujours les brûlures mortelles avant qu'on parvienne à éteindre l'incendie; le borate d'ammoniaque serait préférable au phosphate et à l'alun, le premier étant plus dispendieux, et le deuxième ayant l'inconvénient de détériorer les nuances délicates des teintures.

(*) Ces effets, qui peuvent arrêter l'inflammation des divers tissus de chanvre fin et de coton, sont obtenus plus économiquement en les imprégnant d'une solution à 7 pour 100 de sulfate d'ammoniaque.

Digitized by Google

8. Principaux fondants pour les couleurs vitrifiables; émail blanc, dosage des pâtes et glaçures de la porcelaine opaque.

Le tableau suivant (p. 543) indique ces compositions et dosages.

On sait que sous le nom de porcelaine opaque on désigne généralement une faïence fine et dure, dont la couverte (ou vernis vitreux) est exempte de tout excès de base (oxyde de plomb ou alcalis), qui le rendrait altérable par l'eau, les acides ou le frottement des ustensiles de table.

Cette sorte de poterie peut donc être considérée comme plus salubre que les faïences communes à couvertes plombeuses, car elle évite toute dissémination des oxydes ou sels de plomb dans les aliments : elle est plus durable, et partant quelquefois plus économique.

Digitized by Google

COMPOSITION DES FONDANTS POUR LES COULEURS VITRIFIABLES, DÉCORS DE POTERIES
(un peu modifiées suivant que les poteries sont plus ou moins dures).

FONDANTS.	Rocaille.	Aux gris.	Carmin.	Pourpre.	Violet.	Vert.	D'or ou platine.
Minium ou litharge.....	75	66,66	11,12	37,50	67,50	73	Précipité de l'azotate de bismuth par l'eau..... 95,35
Sable d'Etampes.....	25	22,22	23,33	12,50	5	9	Borax anhydre. 7,65
Borax anhydre.....	0	11,11	55,55	0	0	0	
Acide borique cristallisé...	0	0	0	50	17,50	18	
	100	100	100	100	100	100	100

ÉMAIL BLANC pour les blancs vifs des porcelaines.

Borax fondu....	14
Oxyde d'étain....	14
Acide arsénieux..	4
Cristal.....	68
	100

COMPOSITION DES FAÏENCES FINES, DITES PORCELAINES OPAQUES.

FRANÇAISES.

Pâtes	Argile plastique de Montereau.....	87 ou	88
	Silex pyromaque.....	13 ou	12
		100	100

Vernis ou glaçures, 100 =	POUR FAÏENCE. Blanche.	POUR FAÏENCE. Colorée.
Sable quartzeux.....	36	28
Minium.....	45	45
Sel de soude à 75°.....	18	16
Verre ordinaire.....	0	9
Borax.....		1
Nitre.....	2	
Azur de cobalt.....	0,2	0,3

ANGLAISES.

Pâtes	Argile d'Angleterre.....	83
	Sable blanc.....	17
		100

Vernis ou glaçures, 100 =	POUR IRON-STONE.	POUR IMPRESSIONS BLEUES.	
Sable de feldspath.	42	Silex..... 16 } Kaolin..... 28 }	44
Minium.....	26	Carbonate de plomb.....	30 ou minimum 25,4
Sel de soude à 75°.	11	Sel de soude à 75°.....	16
Borax.....	21	Acide borique.....	6
Azur.....	0,1	Azur de cobalt.....	0,1

Digitized by Google

CHAUX.

1. COMPOSÉS NATURELS. — 2. MATIÈRES PREMIÈRES. — 3. COMPOSITION ET PROPRIÉTÉS DE LA CHAUX PURE. — 4. FABRICATION DE LA CHAUX. — 5. COMPOSITION DES CALCAIRES A CHAUX GRASSES ET MAIGRES; ANALYSE DES PRODUITS. — 6. CARACTÈRES DISTINCTIFS ET APPLICATIONS DES CHAUX GRASSES. — 7. CARACTÈRES DISTINCTIFS ET APPLICATIONS DES CHAUX MAIGRES. — 8. MORTIERS DE CHAUX GRASSE.

1. Composés naturels.

La chaux libre, on le comprend, ne se rencontre pas dans la nature, puisque cette base énergique, en présence de l'acide carbonique contenu dans l'air et les terrains, s'y combinerait rapidement.

Cette combinaison est elle-même très-répandue parmi les terrains de diverses formations : les carbonates calcaires, compactes ou cristallins, différents par leur état de pureté, de cristallisation, ou par les substances étrangères qui les accompagnent, donnent lieu à de nombreuses exploitations.

2. Matières premières.

Le carbonate de chaux ($CaO,CO^2 = 350 + 275 = 625$) se rencontre en masses considérables dans les terrains de sédiment. Blanc, en cristaux fortement agglomérés et doués d'une demi-transparence sensible, il constitue les marbres blancs, et cette variété remarquable, la plus homogène de toutes, en cristaux fortement agrégés, désignée sous le nom de *marbre statuaire* et dont les carrières les plus abondantes se trouvent en Italie, dans les montagnes de Carrare et de Serravezza ; elles donnent des produits plus estimés que l'antique marbre de Paros. L'interposition en couches variées de substances minérales diversement colorées par des oxydes métalliques, quelquefois par des matières bitumeuses, forme les nombreux marbres veinés, nuancés ou noirs que chacun connaît. Une cristallisation à grains plus fins, moins résistants, de couleur blanche, jaunâtre ou fauve, forme l'albâtre calcaire, employé surtout pour confectionner des vases, fûts de pendules et diverses sculptures d'ornement.

Enfin, dans les immenses dépôts de calcaires plus ou moins compactes ou grossiers des terrains de transition, secondaires et

Digitized by Google

tertiaires s'exploitent de nombreuses carrières qui fournissent les pierres employées par les artistes lithographes, les pierres de taille propres aux grandes constructions, les moellons destinés aux constructions ordinaires, la craie employée dans les fabriques de produits chimiques (fabriques de soude, d'acide carbonique, d'eaux gazeuses, de bicarbonates alcalins, de glucose, de chaux, etc.); le carbonate de chaux constitue principalement la partie minérale, des corallines, des madrépores, des coquilles des mollusques et les différentes marnes. Ce carbonate est utile à l'amendement des terrains par l'aliment calcaire qu'il fournit aux plantes, la désagrégation qu'il effectue entre les particules des argiles plastiques, la plus grande cohésion ou compacité qu'il communique aux sables, enfin par l'accélération qu'il détermine dans la décomposition des engrais azotés (propriété que j'ai pu reconnaître et démontrer par de nombreuses expériences). Sous plusieurs de ses formes, le carbonate de chaux peut servir à la fabrication de la chaux des diverses espèces usitées dans l'agriculture, les constructions et les arts chimiques.

Cette industrie, que nous allons décrire, emploie comme matières premières les débris de marbre, d'albâtre, de quelques autres pierres calcaires denses et presque pures, la craie, etc., qui fournissent la *chaux grasse* ou *calcaire*. Plusieurs calcaires mélangés d'argile, de carbonate de magnésie, de sable, etc., donnent la *chaux hydraulique*, les *ciments* et les *chaux maigres* propres aux différents usages que nous énumérerons plus loin. Les eaux naturelles renferment presque toutes du carbonate de chaux dissous par l'acide carbonique. Lorsque l'acide carbonique en excès abandonne cette solution, le carbonate de chaux se précipite, il forme alors des incrustations dans les conduits, ailleurs des stalactites ou stalagmites; celles-ci constituent, lorsqu'elles sont assez volumineuses, des albâtres blancs ou nuancés, susceptibles d'être découpés en tables, polis et sculptés.

Les eaux pluviales, empruntant aux sols cultivés le carbonate de chaux et d'autres sels calcaires, permettent aux plantes de puiser dans la terre, que ces eaux arrosent, et de déposer dans leurs tissus spéciaux cette sorte de nourriture minérale dont elles décomposent une partie. La matière minérale des os des mammifères contient 8 à 12 centièmes de carbonate de chaux (*voy.* le 2e volume de *Chimie organique*).

La chaux, unie à différents acides, forme, dans la nature, plu-

Digitized by Google

sieurs sels importants pour les arts et l'agriculture, notamment le sulfate de chaux qu'on trouve en couches puissantes intercalées dans les terrains secondaires et tertiaires, constituant la matière première de la fabrication des *plâtres ;* le phosphate de chaux, dont le rôle est si important dans les deux règnes des êtres organisés ; l'azotate de chaux ; enfin les sels à acides organiques (oxalate, tartrate, malate, etc.), combinaisons que la végétation a le pouvoir d'effectuer. On rencontre le carbonate de chaux en concrétions dans les tissus spéciaux des feuilles de la plupart des familles végétales de la classe des Urticées, dans le tissu des noyaux des Celtis, etc.

3. Composition et propriétés de la chaux pure.

La chaux pure est solide, blanche, composée d'un équivalent de calcium (250) uni à un équivalent d'oxygène (100); son poids est donc représenté par 350. Ce protoxyde est solide, blanc, amorphe ; son poids spécifique est égal à 2,300 ; la température de nos fourneaux ne l'altère pas ; une très-haute température produite par la combustion vive d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène peut faire entrer la chaux en fusion ; l'eau, à la température ordinaire, s'unit à la chaux en dégageant une quantité de chaleur qui devient très-sensible si la masse de chaux est un peu forte et si l'eau n'est pas en trop grand excès : la chaux forme avec l'eau un hydrate stable (HO, CaO). 1 partie d'eau versée sur 2 de chaux vive peut élever la température au point d'enflammer la poudre, par conséquent au delà de 300° ; l'hydrate de chaux formé, pulvérulent ou en pâte, occupe un volume trois fois plus grand que la chaux vive. L'eau laissée en contact à la température ordinaire avec cet hydrate peut en dissoudre 0,0014 de son poids, moitié moins à 100° : aussi la chaux hydratée se précipite-t-elle (en petits hexaèdres) par l'ébullition. L'eau de chaux concentrée dans le vide laisse séparer des cristaux (prismes hexaèdres) d'hydrate de chaux CaO,HO. Elle a une saveur alcaline prononcée et bleuit la teinture rouge du tournesol.

Exposée en solution au contact de l'air, la chaux absorbe un équivalent d'acide carbonique et forme du carbonate de chaux, $275 + 350 = 625$. L'hydrate de chaux peut produire, au contact de l'air, un composé d'un équivalent de carbonate et d'un équivalent de chaux : composé qui reste mélangé avec l'excès

Digitized by Google

d'hydrate tant que l'absorption de l'acide carbonique est insuffisante pour transformer la totalité de l'hydrate en carbonate.

La chaux se dissout en quantité très-notable dans l'ammoniaque, tandis que la soude comme la potasse, ajoutées dans l'eau de chaux, précipitent la plus grande partie de la chaux hydratée (Pelouze).

Le sucre peut former avec la chaux plusieurs composés très-solubles dans l'eau (*voy.* le 2e volume : *Extraction du sucre*).

4. Fabrication de la chaux.

La fabrication de la chaux est fort simple. Lorsqu'il s'agit de préparer la *chaux grasse* convenable pour les industries chimiques, on emploie le carbonate de chaux naturel le plus pur qu'on puisse se procurer : les fragments ou déchets de marbre seraient préférables aux autres calcaires, mais on ne peut guère disposer de quantités suffisantes que dans quelques localités très-voisines des carrières de marbre : partout ailleurs on emploie divers calcaires compactes qui ne contiennent pas plus de 2 à 5 centièmes de matières étrangères ; on se sert aussi de craie semblable à celle qu'on exploite aux Moulineaux, à Meudon et à Sèvres, auprès de Paris ; sa faible cohésion rend d'ailleurs plus facile sa décomposition au feu.

Pour obtenir la chaux, il suffit de calciner la pierre à une température rapidement élevée au rouge vif : à cette température le carbonate se décompose, la chaux (oxyde de calcium) seule reste fixe, tandis que l'acide carbonique se dégage à l'état gazeux, et d'autant plus facilement qu'il peut être entraîné par les gaz de la combustion et la vapeur que forme l'eau encore contenue dans l'intérieur de la pierre, lorsque les parties superficielles commencent à se décomposer.

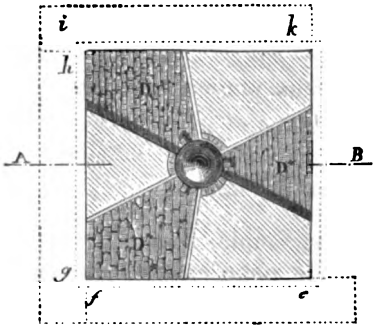
Il faut donc employer la pierre humide ou la mouiller si elle était sèche, et afin que, dans un même temps, toutes les pierres éprouvent les mêmes effets de la chaleur, il est bon qu'elles aient un volume à peu près égal ou du moins sensiblement la même épaisseur assez peu considérable d'ailleurs pour qu'on en puisse élever brusquement la température. Une des dispositions les plus économiques, de combustible et de main-d'œuvre, est réalisée par le four continu que nous allons décrire : les figures 141 et 142 indiquent sa construction par une coupe verticale dans l'axe sui-

Digitized by Google

vant la ligne AB, et une coupe horizontale à 66 centimètres au-dessus du sol ou carrelage suivant la ligne BC.

Four coulant ou continu. — Ce four, en briques et moellons solides, est revêtu à l'intérieur d'une chemise en briques compactes et réfractaires; il représente un vase conique ayant 4 mètres de diamètre à sa partie supérieure la plus large *ab* (fig. 141 et 142) et 4 mètres de profondeur jusqu'en *cd*, où la cavité conique est tronquée par une cavité cylindrique ayant $1^m,66$ de diamètre et $0^m,66$ de hauteur.

Fig. 141.



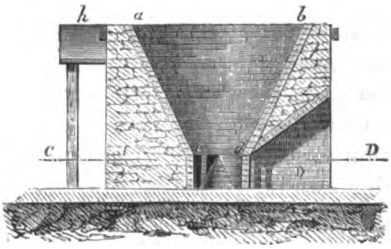


Fig. 142.

Cette forme est très-facile à donner en implantant un calibre (ou profil de cône renversé) dans l'axe, et faisant tourner le calibre autour de cet axe au fur et à mesure qu'on élève la maçonnerie. Le massif rectangulaire, en forte maçonnerie, est relié à sa partie supérieure par quatre poutres boulonnées et assemblées sur six montants verticaux distribués sur chacun des côtés des trois gorges D, D', D''; au fond de chacune des gorges se trouvent deux ouvreaux, de 50 centimètres de haut sur 40 centimètres de large, formés par trois piliers en grès dur de 50 centimètres, qui séparent en deux l'ouverture au fond de chaque gorge et supportent une sorte de margelle circulaire en grès dur formé de trois morceaux cintrés.

Dans l'axe de ce four est placée, en même temps que la fondation, une borne conique en grès très-dur dont la hauteur en saillie au-dessus du carrelage est de 80 centimètres, et le diamètre à la base de 75 centimètres.

Un chemin en madriers *efghik* facilite le service du four dont la charge en pierre et combustible se fait par la grande ouverture supérieure *ab*. Les trois grandes gorges voûtées par lesquelles se fait le service du bas (tirage de la chaux) ont $2^m,66$ de

Digitized by Google

plus grande hauteur, et diminuent jusqu'à 66 centimètres; leur plus grande largeur est de $2^m,66$, et elles se rétrécissent à 1 mètre près des ouvreaux.

Le combustible doit être une houille sèche, comme celle de Fresne, ou du coke, ou un mélange de l'un de ces combustibles avec les escarbilles de forgerons ou le menu coke des usines à gaz que l'on utilise très-convenablement ainsi.

Quant à la pierre à chaux, on doit la concasser en morceaux d'épaisseur à peu près égale d'environ 4 centimètres et d'une largeur assez grande bien qu'irrégulière (de 8 à 12 centimètres), afin qu'ils descendent plus régulièrement dans le four et laissent entre eux de plus grands intervalles pour le passage de la flamme et des gaz.

Conduite de la calcination. — Lorsqu'on commence la calcination, on place autour de la borne centrale quelques bourrées de bois sec qu'on recouvre avec 4 hectolitres de houille en fragments (gaillettes); on répartit sur cette couche 3 hectolitres de pierre, puis on ajoute en lits horizontaux, six fois, alternativement : 3 à 4 centimètres d'épaisseur de charbon menu mêlé d'escarbilles, et 16 centimètres de pierres. On allume le bois au fond des trois gorges (dans les six ouvreaux ou gorgerons); peu à peu le feu gagne, et, dès qu'on l'aperçoit près des couches supérieures, on recommence à répandre alternativement des charges de 3 centimètres de charbon mêlé, et de 16 centimètres de pierres.

Si une seule opération devait suffire, elle serait faite lorsque la partie supérieure des charges deviendrait incandescente, et produirait 12 mètres cubes environ de chaux vive.

Il est bien plus avantageux de rendre la calcination continue ; dans ce cas, cinq hommes de jour et un seul de nuit font ainsi le service : à six heures du matin, toute la masse étant à la température rouge, on jette dessus six pellées environ de houille, puis on tire aussitôt par le bas, à l'aide d'un double crochet ou grappin, 6 hectolitres par chacune des trois gorges. On verse alors dans le four, tout autour des parois, sur la charge abaissée, 5 hectolitres de houille qu'on recouvre de 36 brouettées ou 18 hectolitres de pierres; vingt minutes après, on tire encore 6 hectolitres de chaque gorge, et l'on répand de nouveau, sur la charge descendue, un double cordon, savoir : 5 hectolitres de houille, puis 18 hectolitres de pierres ; au bout de deux heures et demie, on tire encore une tournée de 18 hectolitres de chaux,

Digitized by Google

et l'on recharge le four d'une double couche (*mise*) de même volume (5 hectolitres de houille et 18 hectolitres de pierres) étendue de toute la superficie; deux heures et demie plus tard, on réitère une décharge de 18 hectolitres et une charge d'une mise composée de 7 hectolitres et demi de houille recouverte par 23 hectolitres de pierres; enfin, on tire en deux fois, dans l'intervalle de 6 heures, 36 hectolitres de chaux que l'on remplace par deux charges composées de 9 hectolitres de houille recouverte par 26 hectolitres de pierres. En ajoutant les 18 hectolitres employés tant à préparer le feu qu'à couvrir le soir, on verra que la consommation, en vingt-quatre heures, est de 42 hectolitres de houille mélangée pour obtenir 108 hectolitres de chaux. On peut, avec le même four, travailler à demi-charge, et produire seulement 50 hectolitres en vingt-quatre heures, ou bien charger comble (deux mises au-dessus des bords) et retirer chaque jour 120 hectolitres.

Toutes les fois qu'il arrive dans l'une des gorges quelques pierres mal calcinées, on augmente la quantité de houille, et l'on diffère le tirage suivant; dans le cas contraire, où l'on aperçoit quelques fragments de chaux arrivant noircis, on diminue la dose de houille, et l'on *donne de l'air* à l'aide d'une barre de fer qu'on enfonce par la partie supérieure, dans la charge, de manière à ouvrir quelques passages plus libres à la flamme; enfin, il faut éviter de tirer des quantités de chaux telles que l'on fasse ainsi arriver dans les gorges quelques morceaux de houille non consumés.

On peut rendre la calcination plus économique en surélevant ce four de 1 mètre, sous forme cylindrique, puis de 3 mètres sous forme conique, rétrécissant ainsi l'embouchure à un diamètre de $2^m,6$. Dans ce cas, la capacité est plus que doublée, et le produit journalier s'élève à 925 hectolitres de chaux environ.

Sous l'une de ces deux formes, le même modèle de four peut servir pour calciner au bois. Il suffit de retrancher la borne, de boucher deux des gorges (ou de construire massive la place qu'elles occupent), et d'ôter le pilier qui sépare en deux le fond de la troisième gorge : celle-ci alors donne une ouverture suffisante pour alimenter de bois (bourrées de fagots) le foyer. Dans ce cas, on commence par charger le four, en formant au-dessus des parois verticales (c'est-à-dire à 80 centimètres au-dessus de la sole) une voûte en plein cintre, en pierres à chaux volumineuses, ayant de 10 à 15 centimètres de côté, laissant entre elles des

Digitized by Google

passages libres pour la flamme; on amoncelle ensuite des pierres graduellement plus petites, et surtout moins épaisses, jusqu'à ce que le four soit plein, puis on chauffe en entretenant le mieux possible la combustion, de manière à élever toujours la température. Lorsque la partie supérieure atteint le rouge, on cesse le feu, on laisse refroidir quelques heures; on procède alors au défournement en faisant, à l'aide d'un levier et d'une barre verticale, une pesée qui ébranle une ou deux pierres de la voûte, et permet de commencer le tirage. Dans la Mayenne, où la consommation de la chaux pour l'agriculture est très-considérable, on fabrique ce produit dans de grands fours continus, ordinairement adossés à un escarpement qui facilite beaucoup l'accès au gueulard pour charger la pierre crue et la houille; ils ont une forme intérieure analogue à celle des hauts fourneaux; leur hauteur totale est d'environ 11 mètres, le diamètre de l'ouverture au gueulard de $2^m,66$; le diamètre du ventre est de 5 à 6 mètres; près du bas il se rétrécit à 1 mètre; les carneaux de déchargement ont une section de 40 centimètres sur 60; on fabrique dans chacun de ces fours 250 à 300 hect. par 24 heures. L'anthracite du terrain de transition employé dans ces fours cuit environ 5 fois son poids de pierre calcaire.

Four à foyer latéral. — Il est facile d'opérer la calcination de la pierre à chaux d'une manière continue, sans contact ni mélange avec le combustible ou les résidus de l'incinération. A cet effet, on construit un foyer latéral A (fig. 143) (*) où l'on peut brûler du bois, de la tourbe ou de la houille; un large carneau vertical B porte la flamme vers trois embouchures ou carneaux C, C, arrivant sur trois points équidistants dans un plan horizontal, à $1^m,50$ ou 2 mètres au-dessus de la sole, le four ayant lui-même de $1^m,50$ à 3 mètres de diamètre à la hauteur du carneau.

Du côté opposé au foyer se trouve une embrasure D, au bas du four, et par laquelle on peut tirer la chaux, en la faisant glisser sur un plan incliné établi à partir du niveau de la sole.

On commence la cuisson pour la première fois en formant une voûte à sec au-dessus de la sole, et remplissant le four de pierres concassées en fragments plats et d'épaisseur égale; on allume un

(*) Lorsqu'on ne peut disposer de briques très-réfractaires, il est préférable de construire trois foyers correspondants chacun à l'un des carneaux C; on évite ainsi que la masse de combustible brûlé soit aussi considérable dans un seul foyer et que la température s'y élève au point de fondre les briques.

Digitized by Google

feu de bourrées sèches sous la voûte, et dès que la température rouge s'est élevée jusqu'aux carneaux C, C, on cesse de faire du feu en D, mais on augmente le chauffage par le foyer A. Quelquefois on dispose sur l'embouchure EE du four une hotte en tôle qui permet d'activer et de régulariser le tirage; une porte latérale G sert à charger la pierre au fur et à mesure que l'on a fait baisser la masse en tirant par l'embrasure inférieure D; la chaux calcinée qui séjourne au-dessus des embrasures C et dans la décharge D donne une partie de la chaleur à la pierre qui la surmonte et rend ainsi l'opération plus économique.

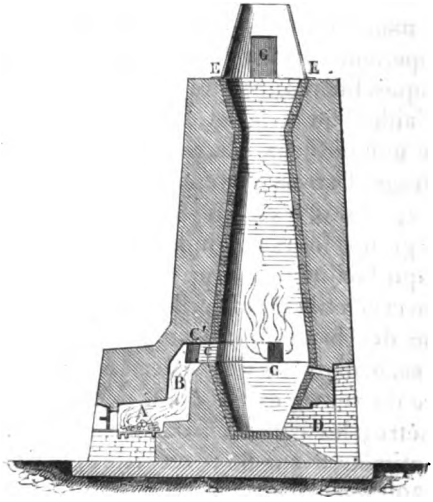


Fig. 143.

Les chaux grasses se préparent avec tous les calcaires très-riches en carbonate de chaux, et qui ne renferment ordinairement que des traces de carbonate de magnésie, d'argile et d'oxyde de fer. On obtient encore de la chaux grasse lorsque la pierre contient 10 centièmes de carbonate de magnésie, mais c'est une limite au delà de laquelle les carbonates plus abondants en magnésie donnent des chaux maigres.

Il se rencontre accidentellement des fragments de chaux dans les briques : lorsque les roches calcaires divisées se trouvent faire partie des mélanges de *terres* (argiles plus ou moins réfractaires) et sables; on comprend que, dans ces circonstances, les morceaux de carbonate calcaire interposés dans les briques moulées éprouvent pendant la cuisson de ces briques une décomposition telle que l'acide carbonique se dégage et laisse les morceaux calcaires décarbonatés ou à l'état de chaux caustique.

Les constructeurs connaissent les inconvénients de ces fragments qu'ils nomment *nœuds de chaux;* ils savent que, sous l'influence de l'air humide, la chaux enfermée ainsi dans l'épaisseur des briques employées à construire des murs de bâtiments ou de

Digitized by Google

clôture, s'hydrate, augmente de volume, peut briser son enveloppe et compromettre la solidité des édifices.

On peut reconnaître ce défaut des briques, soit en en cassant quelques-unes, soit en les plongeant dans l'eau chaude; on hâte ainsi les effets capables de les altérer ou même de les briser en faisant gonfler la chaux par son hydratation rapide.

En tout cas, on comprend que l'on doive prévenir ces graves inconvénients en réduisant en poudre les matériaux et rendant ainsi plus intimes les mélanges destinés à former les briques.

La chaux *cuite* au bois contient souvent de la potasse provenant des cendres, ce qui peut nuire dans certaines applications aux essais de laboratoire comme au traitement du jus sucré des betteraves. Afin d'éviter ou d'amoindrir cet effet, il faut, ainsi qu'on le pratique pour préparer le *lait de chaux* ou l'eau de chaux dans les laboratoires, laisser déposer la chaux éteinte dans un excès d'eau et rejeter à deux ou trois reprises le liquide clair qui entraîne la plus grande partie de la potasse.

Le tableau suivant (p. 554) indique, par des exemples pris dans différentes localités, la composition de plusieurs matières premières employées dans la fabrication des chaux grasses et maigres, ainsi que l'analyse des produits obtenus :

Digitized by Google

5. Composition des calcaires à chaux grasses et maigres; analyse des produits.

		CHAUX GRASSES.				LIMITE des CHAUX GRASSES	CHAUX MAIGRES.	
Calcaire employé.	Carbonate de chaux....	97	96,5	98,5	94,5	87,2	74,5	60,7
	Carbonate de magnésie.	2	2	0	1,6	10	24,3	30,3
	Argile et oxyde de fer..	1	1,5	1,5	3,9	2,8	1,2	3
	Carbonate de manganèse.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	6
Chaux produite.	Chaux.....	96,4	95,4	97,2	91,6	86	78	60
	Magnésie.....	1,8	1,8	0	1,5	9	20	26,2
	Argile et oxyde de fer...	1,8	2,8	2,8	6,9	5	2	(*) 13,8
		De Château-Landon (S.-et-M.).	De Saint-Jacques (Jura).	Craie de Paris.	De Lagneux près Lyon (Ain).	De Vichy (Allier).	Environs de Paris.	De Villefranche (Aveyron).

(*) Compris l'oxyde de manganèse.

Digitized by Google

6. Caractères distinctifs et applications des chaux grasses.

Les chaux grasses se distinguent non-seulement par leur composition, mais encore par leur propriété d'absorber l'eau rapidement, en s'échauffant alors parfois au delà de 300°, si la masse est assez grande et si l'on évite l'emploi d'un excès de liquide; d'augmenter de volume au point que l'hydrate occupe jusqu'à 3 fois autant d'espace que la chaux anhydre, et de retenir tellement l'eau dans cet hydrate, que la température de 300° ne l'en puisse éliminer.

La plupart des nombreuses applications de la chaux sont relatives aux industries chimiques. On comprend qu'elles exigent, dans cet agent, la plus grande proportion possible de chaux libre. C'est encore en raison de la chaux pure que les chaux grasses agissent dans la préparation de certains mortiers qui se durcissent très-lentement en absorbant l'acide carbonique de l'air; mais ceux-ci utilisent, souvent mieux encore, la chaux mise en présence de la silice prête à s'y combiner, dans le produit même de la calcination. Ces applications spéciales seront indiquées plus loin lorsque nous traiterons des *chaux hydrauliques*, des *ciments*, des *pouzzolanes* et des *mortiers*.

La chaux doit être hydratée (combinée avec l'eau) pour agir convenablement dans presque toutes ses applications. Cet hydrate peut être obtenu pulvérulent, en ajoutant l'eau peu à peu, et en faible excès, à mesure que la combinaison s'effectue, et de manière que tout l'excès d'eau soit chassé par la chaleur que dégage la combinaison. L'hydrate de chaux en pâte, tel qu'il convient aux mortiers, est obtenu de la même manière, mais en ajoutant plus d'eau, pour préparer une pâte fluide qui prend graduellement plus de consistance par l'extinction (hydratation) des dernières particules de chaux. Enfin, l'hydrate de chaux liquide peut s'obtenir en ajoutant à l'hydrate en pâte assez d'eau pour délayer, au point convenable, la pâte calcaire. S'il s'agissait de préparer une petite quantité de cet hydrate liquide, il faudrait employer de l'eau chaude, bouillante même, afin de faciliter la combinaison en évitant le refroidissement de la petite masse, et d'obtenir rapidement l'hydrate excessivement divisé. Dans tous les cas, l'hydrate obtenu est une combinaison de 1 équivalent de chaux (350) avec 1 équivalent d'eau (112,50), combinaison pulvérulente ou délayée et partiellement dissoute dans l'eau.

Digitized by Google

Applications. — La chaux sert à enlever l'acide carbonique aux carbonates de soude et de potasse : on obtient ainsi les *soudes* et *potasses caustiques*, la *potasse factice*, la *lessive caustique* (solution de soude que l'on vend concentrée à 36° de l'aréomètre Baumé), les *lessives des savonneries*. En décomposant par la chaux les sels ammoniacaux (carbonate, sulfate, chlorhydrate), les eaux du gaz (contenant du carbonate, du sulfhydrate et du sulfocyanhydrate d'ammoniaque) et les urines putréfiées : à l'aide de l'eau et de la chaleur on met en liberté l'ammoniaque qu'on recueille dans l'eau, c'est ainsi que l'on obtient l'*alcali volatil* (ammoniaque caustique en solution saturée dans l'eau). On emploie la chaux pour *précipiter la magnésie dans les salines*, et obtenir un chlorure de calcium qu'on décompose ensuite par 1 équivalent de sulfate de soude afin de recueillir le chlorure de sodium dissous et d'éliminer le sulfate de chaux précipité. La chaux s'applique à la *préparation des hypochlorites décolorants et désinfectants*, du *chlorate de chaux* et, par suite, du *chlorate de potasse;* à l'*essai des sels ammoniacaux*, à *clarifier les solutions de carbonate de soude* ($\frac{1}{2}$ millième suffit), à *éliminer l'acide carbonique des eaux naturelles* et *précipiter le carbonate calcaire* que cet acide tenait en solution; elle entre dans la *composition des mortiers*, qui renferment, en outre, du sable, ou de la pouzzolane, ou de l'argile calcinée. En parlant des mortiers nous verrons comment la chaux grasse peut entrer dans la composition des chaux hydrauliques artificielles. On l'applique parfois directement au blanchissage de la *filasse*, du *chanvre*, du *lin* et des *chiffons destinés aux papeteries*. Elle sert à l'*épuration du gaz-light*, à l'*assainissement des fosses*, *des puits*, *des caves*, contenant certains gaz délétères (acides carbonique, sulfhydrique); à préparer l'*eau de chaux*, réactif des laboratoires; à l'amendement des terres qui utilisent les chaux pulvérulentes impures dites *cendres des fours à chaux*, au chaulage des *grains*, pour les préserver de certaines maladies (*). Chauffée en fragments, par un courant d'hydrogène 2 volumes, et d'oxygène 1 volume, enflammés, elle devient

(*) Notamment de la carie des blés, due à une sorte de champignon microscopique. 2 kilogrammes de chaux éteinte en poudre suffisent pour chauler 1 hectolitre de grain que l'on a humecté, quelques instants avant de le semer, avec 20 litres d'eau, afin de faire adhérer la chaux. 1 kilogramme de sel marin ou mieux de sulfate de soude préalablement dissous dans l'eau rend l'adhérence plus grande et l'effet plus assuré.

Digitized by Google

rouge, incandescente, et produit une lumière des plus vives employée pour *éclairer le microscope à gaz.*

La chaux sert : à former, avec certains acides végétaux, des sels qui, décomposés par l'acide sulfurique, donnent les *acides acétique*, *citrique* et *tartrique;* à saturer l'*acide pyroligneux* pour préparer l'acétate de chaux, dans la fabrication du *vinaigre de bois.* On emploie la chaux pour *épurer le camphre*, *déféquer le jus des betteraves*, *raffiner le sucre*, *épiler les peaux*, *précipiter l'indigo bleu* ou au contraire *le désoxyder* et *le dissoudre* à l'aide du sulfate de protoxyde de fer; elle s'applique à la *préparation des colles-matières* (débris de peaux, tendons, tissus organiques des os); à *conserver les œufs* (par l'eau de chaux), *les fruits* (par l'hydrate pulvérulent); à *confectionner la graisse noire* (avec l'huile pyrogénée de résine); à *rectifier l'alcool* (pour *l'obtenir anhydre*), à *préparer un lut albumineux*, à *fabriquer les acides gras* (pour les *bougies stéariques*), à *développer la matière colorante de l'orseille* (chaux 5, urine putréfiée 125, pour 100 d'orseille), *saturer l'acide sulfurique dans le traitement de la lac-dye.*

Délayée en bouillie claire avec des argiles ocreuses et de l'eau, la chaux forme un *badigeon* qui sert à peindre les murailles, et qui durcit en absorbant l'acide carbonique de l'air. Le lait de chaux s'emploie pour badigeonner les murs, plafonds, auges, râteliers et pavages des écuries infectées après le séjour d'animaux atteints d'affections contagieuses.

On l'emploie encore pour détruire les moisissures et levains acides dans les cuves à fermentation, les claies et toiles à pulpe de betteraves.

7. Caractères distinctifs et applications des chaux maigres.

Ces chaux, dont le tableau précédent (p. 554) offre la composition, contiennent 20 à 26 pour 100 de magnésie; elles n'ont pas la propriété de *fuser* et d'augmenter beaucoup de volume avec l'eau; en un mot, elles ne présentent avec ce liquide que les phénomènes relatifs aux proportions de chaux pure qu'elles recèlent, c'est-à-dire qu'elles développent moins de chaleur, augmentent moins de volume, et se délitent plus lentement que la chaux grasse.

Les chaux maigres peuvent servir à presque tous les usages des chaux grasses, mais elles ont dans la plupart de ces applications une infériorité évidente.

Digitized by Google

8. Mortiers de chaux grasse.

On prépare avec les chaux grasses des mortiers susceptibles d'acquérir à la longue une grande dureté, pourvu qu'on les emploie dans des conditions où l'accès de l'air et une humidité assez prolongée facilitent la combinaison de l'acide carbonique ambiant et la formation d'un carbonate ou du moins d'un hydrocarbonate très-résistant. Il faut encore que l'interposition d'un corps très-dur, du sable notamment, amoindrisse le retrait du mélange tout en économisant la chaux.

Les proportions ordinaires sont de 3 à 4 parties de sables pour 1 de chaux en pâte : elles doivent être telles que tous les *vides* entre les grains de sable soient remplis et qu'il reste une épaisseur de 1 millimètre, au moins, de chaux entre les parties du sable les plus rapprochées. Afin que la chaux adhère fortement au sable, celui-ci doit être exempt de poussière terreuse, employé humide et très-exactement mélangé. Ce mortier sert à cimenter les moellons humides, avec lesquels il contracte graduellement une forte adhérence. Mélangé dans des proportions semblables avec des cailloux, il constitue un béton employé pour former certains massifs dans les fondations.

Les mortiers et bétons de chaux grasse et sable n'acquièrent de solidité qu'en raison de la formation graduée du carbonate de chaux, et non par suite d'une combinaison de la chaux avec la silice du sable, comme on l'avait supposé.

En effet, les mortiers de chaux grasse et sable devenus très-durs ne donnent pas de silice gélatineuse lorsqu'on fait dissoudre la chaux par un acide, et d'un autre côté ces sortes de mortiers en masses trop épaisses, ne pouvant être atteints par l'acide carbonique dans l'intérieur de ces masses, restent presque indéfiniment mous, ainsi que l'on a pu s'en convaincre en démolissant de très-anciennes et très-épaisses constructions romaines. Une dessiccation rapide, comme un excès d'humidité, s'oppose à la solidification des mortiers de chaux grasse. Plongés sous l'eau, ils n'acquièrent aucune dureté et se désagrégent au contraire. Dans ces dernières circonstances il faut avoir recours aux chaux, ciments ou mortiers hydrauliques, notamment ceux de chaux grasse et pouzzolane, qui renferment en eux-mêmes tous les éléments d'une solidification sous l'eau (*voy.* le chapitre suivant).

Digitized by Google

CHAUX HYDRAULIQUES, CIMENTS, POUZZOLANES ET MORTIERS.

1. DÉCOUVERTE DES CHAUX HYDRAULIQUES; COMPOSITION; THÉORIE DE LEURS EFFETS. — 2. COMPOSITION DES MATIÈRES PROPRES A FABRIQUER LES CHAUX ET MORTIERS HYDRAULIQUES; ANALYSE DES PRODUITS. — 3. CARACTÈRES. — 4. MAGNÉSIE ET CALCAIRES MAGNÉSIENS HYDRAULIQUES. — 5. FABRICATION DES CHAUX HYDRAULIQUES ARTIFICIELLES. — 6. PRÉPARATION DES CIMENTS HYDRAULIQUES. — 7. MORTIERS ET BÉTONS. — 8. APPLICATIONS DES MATÉRIAUX HYDRAULIQUES. — 9. COMPOSÉS HYDRAULIQUES RÉSISTANT A L'EAU DE MER.

1. Découverte des chaux hydrauliques; composition; théorie de leurs effets.

La théorie de la préparation et des effets des chaux hydrauliques naturelles et artificielles doit être considérée comme l'une des plus utiles innovations de notre siècle.

Vicat, principal auteur de cette découverte et de ses plus grandes applications dans l'art de construire, a reçu une récompense du gouvernement, le grand prix de la Société d'encouragement et un prix de l'Académie des sciences pour la découverte des mortiers résistant à la mer.

De tout temps on a pu préparer et employer avec succès des chaux hydrauliques dont les propriétés remarquables étaient signalées par plusieurs observateurs; mais il semblait que leur matière première fût rare. Grâces aux nombreuses recherches de Vicat et aux analyses de divers ingénieurs, notamment de Berthier et de MM. Rivot et Chatoney, on rencontre dans presque toutes les localités les pierres à chaux hydrauliques; là où elles manquent on les compose en réunissant leurs éléments principaux contenus dans plusieurs dépôts naturels, et l'on fabrique de toutes pièces le produit appelé chaux hydraulique artificielle.

Avant de décrire les propriétés des chaux hydrauliques, l'art de les préparer et leurs applications, nous donnerons, dans le tableau suivant, la composition des principaux types des matériaux propres à former les mortiers hydrauliques.

Le même tableau indique la composition de chacun des produits, correspondant à la matière employée. Les proportions d'argiles sont rapportées à 100 parties de chaux pure.

Les dernières colonnes s'appliquent à la pouzzolane artificielle, qui peut donner un mortier hydraulique avec de la chaux grasse.

Digitized by Google

2. Composition des matières propres à fabriquer les chaux et mortiers hydrauliques; analyse des produits.

MATIÈRES premières.	CHAUX HYDRAULIQUES.				CIMENTS.			POUZZOLANES.	
	Moyenne.	Ordinaire.	Très-hydraulique.	Limite.	Première limite.	Ordinaire.	Dernière limite.	Première limite.	Meilleure.
Carbonate de chaux.....	89	83	80	77	73	64	29	16	2
Argile.....	11	17	20	23	27	36	61	84	98
	100	100	100	100	100	100	100	100	100
PRODUITS.									
Chaux pure.....	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Argile.....	22	36	44	44	65	100	273	900	10 000

Un grand nombre de produits naturels réalisent ces conditions, et on peut presque en tous lieux les obtenir par des mélanges convenables en se basant sur des analyses exactes et en effectuant des mélanges intimes à l'aide de la pulvérisation.

Voici la composition des principaux calcaires employés avec succès pour préparer les chaux hydrauliques et les ciments.

	CARBONATES :	DE CHAUX.	DE MAGNÉSIE	DE FER.	ARGILE ou silice.	EAU.
Calcaires moyennement hydrauliques.	Mâcon.....	89,2	3	0	7,8	
	Saint-Germain (Ain)...	85,8	0,4	6,2	7,6	
	Bigna.....	83	2	0	15	
Calcaires très-hydrauliques.	Metz.....	77,3	3	3	15,2	
				de manganèse 1,5		
	Senonches (*).....	80	1,5	0	18,5	
	Lezoux (Puy-de-Dôme).	72,5	4,5	0	23	
Calcaires à ciment.	Boulogne-sur-Mer.....	63,6	0	6	25,8	6,6
	Londres.....	65,7	0,5	6	24,6	1,3
				de manganèse 1,9		
	Pouilly (Côte-d'Or)....	57,2	3,6	6,6	25,2	7,4
	Argenteuil (Seine-et-Oise)	63	4	0	27	6

(*) Le calcaire de Senonche ne contient que de la silice très-divisée.

Digitized by Google

3. Caractères.

Les chaux hydrauliques se distinguent des chaux grasses par les caractères suivants : elles absorbent l'eau sans augmenter beaucoup de volume et sans dégager une grande quantité de chaleur; la substance pâteuse qu'elles forment, recouverte d'eau, acquiert graduellement une solidité remarquable.

Cette propriété, qui explique l'utilité des chaux et mortiers hydrauliques, tient à la présence du silicate d'alumine et à l'état de division extrême de la silice dans la pierre à chaux. Cette division elle-même mettant, après la calcination et au moment où on l'hydrate, la chaux en contact avec la silice par un très-grand nombre de points, on comprend que la silice, hydratée elle-même dans ces circonstances, puisse jouer son rôle d'acide, s'unir par degrés à la base (chaux) et former un silicate de chaux, qui s'unit au silicate d'alumine et à une certaine proportion d'hydrate de chaux rendu ainsi insoluble.

La division de la silice a une influence tellement favorable dans cette application, qu'employée à l'état gélatineux avec la moitié de son poids de chaux grasse, elle forme un composé très-résistant, tandis qu'employée à proportions égales, mais à l'état sableux ou de cristal de roche pilé, le mélange ne peut acquérir, dans le même temps, aucune consistance notable.

Il résulte des expériences de Berthier que les chaux hydrauliques contenant, outre la silice, de la magnésie, peuvent acquérir une dureté plus grande que si elles n'avaient pu former qu'un simple silicate de chaux. Il semble évident que l'alumine contribue à la solidification des chaux hydrauliques, car en faisant calciner en grand 4 parties de craie de Bourgogne avec 1 de kaolin de Limoges, on obtient une chaux très-hydraulique, contenant 13 de silice, 12 d'alumine et 75 de chaux. Des recherches récentes ont donné lieu de croire que dans ce cas et en général lorsque les argiles contiennent de la potasse, la silice se combine plus facilement à la chaux et contribue ainsi à la solidification des mortiers. Les oxydes de fer et de manganèse n'ont pas communiqué de propriétés hydrauliques à la chaux grasse.

C'est encore la silice divisée par l'argile interposée, dans certaines pouzzolanes, qui agit sur la chaux grasse, forme des silicates attirant l'excès de chaux hydratée, et consolidant ainsi la masse. De là un moyen simple d'essai des pouzzolanes : les meil-

Digitized by Google

leures sont celles qui fixent les plus fortes proportions de chaux lorsqu'on fait filtrer de l'eau de chaux au travers de leur masse après les avoir pulvérisées ou concassées en granules.

On peut démontrer expérimentalement l'action de la silice et de l'argile; celle-ci, desséchée à la température de 300 ou 400°, pulvérisée et mise dans un vase clos en contact avec de l'eau de chaux que l'on agite de temps à autre, finit par enlever toute la chaux, au point que le liquide ne bleuit plus le papier rouge de tournesol. La silice gélatineuse enlève aussi la chaux, mais avec moins d'énergie.

La chaux est donc fixée et rendue insoluble par la silice très-divisée, mieux encore par l'argile; tandis que les oxydes de fer et de manganèse ne précipitent pas sensiblement la chaux dissoute. En général les meilleurs mortiers hydrauliques de diverses origines représentent un composé défini, hydro-silicate de chaux, $3\ CaO,SiO^3,6\ HO$. Toutefois, dans certaines conditions ci-dessous indiquées, la magnésie et les calcaires magnésiens peuvent fournir d'excellents matériaux hydrauliques.

4. Magnésie et calcaires magnésiens hydrauliques.

M. H. Sainte-Claire-Deville, dans une communication à l'Académie des sciences le 4 décembre 1865, a démontré les remarquables qualités hydrauliques de la magnésie. Ce fut surtout en abandonnant au contact de l'eau pendant plusieurs semaines ou plusieurs mois la magnésie (obtenue du chlorure de magnésium, procédé Balard, ou du nitrate de magnésie par la calcination au rouge vif) qu'il obtint un hydrate cristallin ou un mélange d'hydrate et de carbonate, compacte et d'une très-grande dureté. Des mélanges de la même magnésie avec le marbre pulvérisé ou la craie ou même le grès pulvérisé (de Fontainebleau) lui donnèrent dans les mêmes conditions des pierres artificielles dures et très-solides. Enfin la dolomie ($CaO,MgO,2Co^2$) calcinée seulement à 400°, puis délayée en pâte, a fait prise sous l'eau et produit une pierre d'une dureté extraordinaire et résistant à l'eau de mer. Dans ces expériences, c'est la magnésie qui, en s'hydratant, constitue la matière hydraulisante, car si l'on chauffe la dolomie au point de transformer le carbonate calcaire en chaux vive, le produit pulvérisé, mis en pâte, se délaye immédiatement dans l'eau. A cette occasion, M. Crace-Calvert a fait connaître les excellents résultats obtenus en grand depuis 1863 par la calcination des calcaires

Digitized by Google

magnésiens de trois localités qu'exploite l'association (the great Dinorben mining and ciment Co).

Voici la composition de ces calcaires et l'indication des produits qu'ils fournissent :

Carbonate de magnésie.....	61,15	55,23	15,86
Carbonate de chaux.....	21,41	33,99	72,23
Carbonate de protoxyde de fer...	8,76	3,85	3,21
Silice.....	5,58	5,58	2,70
Alumine.....	2,07	2,27	
Eau et matières organiques.....	1,10	3,40	6,00
	A. 100	B. 100	C. 100

Produits : A = ciment de Carigeract. B = chaux hydraulique de Port-Cynfor. C = stuc d'Hell's-mouth.

M. H. Deville a fait remarquer que si dans un ciment magnésien la chaux doit rester à l'état de carbonate pour n'être pas nuisible, la présence de la silice de l'alumine et de l'oxyde de fer peut annuler l'effet défavorable de la chaux qu'aurait produite une calcination exagérée, en transformant cette base en matière hydraulisante ; qu'ainsi d'après les données de MM. Rivot et Chantonay les 12 centièmes de chaux que fournirait la cuisson trop forte du calcaire de Carigeract seraient réduits à la proportion insignifiante de 5,3, car il s'y formerait une matière hydraulisante ainsi composée :

chaux 6,7 + silice 5,6 + alumine 2,1 + sesquioxyde de fer 6 = 20,4.

Ainsi les bonnes qualités de ce ciment sont dues à 0,204 de la matière hydraulisante des ciments ordinaires, plus 0,291 de magnésie caustique, capables de solidifier une quantité considérable de substance inerte.

5. Fabrication des chaux hydrauliques artificielles.

Au lieu de calciner les calcaires naturels renfermant de l'argile plus du carbonate de chaux et donnant les chaux hydrauliques, on peut obtenir ce produit artificiellement, soit au moyen des mélanges de chaux et de silice en gelée, soit en calcinant ensemble de l'argile plastique et du carbonate de chaux.

Voici l'un des procédés les plus économiques, qui a été indiqué par M. Vicat, et mis en pratique sur une grande échelle par M. de Saint-Léger : on ajoute à 4 volumes de craie de Meudon 1 volume d'argile (glaise de Vaugirard); on rend le mélange très-

Digitized by Google

exact en délayant avec l'eau ces matières, dans une auge circulaire, au moyen de deux meules verticales que font tourner deux chevaux. Dès que l'on a obtenu de cette manière une bouillie homogène, on la fait couler, en enlevant une vanne, dans un caniveau conduisant à des bassins en maçonnerie. Lorsque le dépôt est devenu compacte, on décante l'eau claire qui peut servir à un nouveau délayage. On façonne rapidement en briquettes la pâte consistante, à l'aide d'une sorte de louchet ou truelle à lame coudée. Ces briquettes sont posées de champ sur un sol battu; elles s'y dessèchent graduellement à l'air; on les empile, puis on procède à leur cuisson ou calcination.

Calcination des diverses pierres à chaux hydrauliques. — Cette opération se fait dans des fours semblables à ceux où l'on traite les pierres à chaux grasses. Seulement, il importe de ménager davantage la calcination, car si l'on dépassait la température indispensable au dégagement de l'eau que contient l'argile et de l'acide carbonique du carbonate, la chaux réagirait sur la silice et le silicate d'alumine, au point de former des composés inattaquables par l'eau : sortes de vitrifications non susceptibles, par conséquent, d'entrer par l'hydratation dans des combinaisons nouvelles. On peut citer, comme types des chaux et ciments hydrauliques employés dans de grands travaux, les produits dont la composition est ci-dessus indiquée page 560.

La chaux hydraulique artificielle, de même que la chaux de Senonches, se dissout intégralement dans les acides; les morceaux convenablement calcinés s'hydratent en augmentant de volume dans le rapport de 100 à 166.

6. Préparation des ciments hydrauliques.

Les ciments hydrauliques (dits *ciment romain*, *plâtres-ciments*) se préparent en Angleterre et en France avec le même calcaire argileux, compacte, à grains fins, dur, pesant de 2,2 à 2,59, dont les énormes bancs ont été en partie disloqués, et dont les fragments, roulés par les eaux de la mer, ont pris, dans plusieurs parages, les formes arrondies des galets. Un calcaire très-convenable pour la préparation du ciment hydraulique a été découvert près de Pouilly, par M. Lacordaire, ingénieur. Un calcaire analogue s'exploite maintenant pour les mêmes usages en Russie.

Ces ciments, après avoir éprouvé le degré de calcination convenable, doivent être réduits en poudre, passés au tamis et con-

Digitized by Google

servés en barils bien clos. Ils se distinguent des chaux hydrauliques, et à plus forte raison des chaux grasses, non-seulement par la grande proportion d'argile qu'ils renferment, mais aussi par leurs propriétés d'absorber l'eau sans presque s'échauffer ni augmenter de volume; de se gâcher comme du plâtre, de faire alors une prise solide, et de former des masses plus ou moins considérables qu'on peut immerger dans l'eau. C'est ce qui explique la forme pulvérulente qu'on leur donne pour faciliter leurs importantes applications dans les grandes constructions hydrauliques (*).

Pouzzolanes. — On désigne ainsi des argiles qu'on trouve aux environs de Pouzzoles : elles sont poreuses, parfois sous forme d'arènes, qui ont subi, dans les phénomènes volcaniques, une certaine calcination. Les pouzzolanes sont très-propres à donner, avec les chaux grasses, des mortiers hydrauliques. On peut obtenir artificiellement des pouzzolanes de bonne qualité, avec des argiles plastiques contenant de la chaux (environ 2 centièmes); leur calcination doit d'ailleurs être convenablement ménagée.

Calcinées dans des fours à courant d'air où la température est plus uniforme, les pouzzolanes artificielles semblent d'autant meilleures qu'elles présentent la silice et l'alumine divisées et simplement déshydratées au point convenable pour mieux réagir sur l'hydrate de chaux et former surtout le silicate de chaux dont les particules se soudent et fixent autour d'elles une certaine proportion de chaux hydratée.

7. Mortiers et bétons.

Les mortiers de chaux grasse et sable (non hydrauliques) se préparent en éteignant la chaux dans une cavité formée au milieu d'un tas de sable; on ajoute l'eau peu à peu, mais sans longue interruption, jusqu'à ce que l'hydratation soit complète et donne une bouillie molle représentant de 3 à 4 fois le volume de la chaux employée; on mélange alors cette pâte avec du sable humide qui, s'il est fin et exempt de terre, doit représenter 3 fois

(*) On obtient une sorte de plâtre-ciment de qualité inférieure en mettant en poudre les morceaux de calcaire à chaux grasse incomplétement *cuits;* la substance pulvérulente fait avec l'eau une prise notable dépendante de la combinaison entre 1 équivalent de chaux hydratée et 1 équivalent de carbonate de chaux.

Digitized by Google

le volume de la chaux, et ensuite avec un égal volume de sable gros. Le mortier ainsi obtenu peut s'employer directement pour cimenter les moellons ou les pierres siliceuses. Si l'on veut en composer une assise sous une fondation, on y ajoute 2 fois son volume de cailloux gros qui, s'appuyant les uns sur les autres en même temps que leurs interstices se trouvent remplis de mortier sableux, constituent une masse solide appelée *béton*.

Les mortiers et bétons de chaux grasse acquièrent lentement une dureté très-grande lorsqu'ils restent humides, comme cela a lieu dans les fondations, les caves et les murs jusqu'à 1 mètre au-dessus du sol : dans ces circonstances la chaux absorbe par degrés l'acide carbonique ambiant et forme un carbonate de plus en plus compacte : c'est une sorte de pierre calcaire régénérée.

Si ces mortiers étaient au milieu de l'air sec, ils pourraient devenir pulvérulents ou se désagréger; enfin, s'ils étaient en présence d'un excès d'eau, la chaux se dissoudrait et le mortier serait encore désagrégé. Pour résister dans ce dernier cas, les mortiers doivent être confectionnés avec la pouzzolane ou avec la chaux hydraulique.

Mortiers hydrauliques. — Les bonnes pouzzolanes donnent, avec la chaux grasse, des mortiers dans lesquels se constituent des silicates capables de fixer l'hydrate de chaux et de bien résister à l'eau. On obtient des effets analogues en mélangeant avec la bouillie toute récente de chaux grasse, des tessons de vases en poterie de grès (bombonnes, bouteilles à sublimation, etc.) pulvérisés. Cette sorte de mortier, fortement comprimé dans les joints des moellons ou des briques, puis lissé avec la truelle en fer, prend une dureté remarquable.

8. Applications des matériaux hydrauliques.

Lorsque l'on construit des ouvrages que l'eau doit promptement submerger, les mortiers hydrauliques sont bien préférables aux mortiers de chaux grasse. On les confectionne en mélangeant à la chaux hydraulique éteinte, en pâte, des sables siliceux : au bout de deux ou trois mois, suivant la saison, ces blocs peuvent être déposés dans la mer et résister à l'action des eaux (*).

(*) Dans les fondations pour l'achèvement du Louvre en 1852 on a déposé un béton ainsi préparé : 1 hectolitre de chaux hydraulique en pâte et 3 hec-

Digitized by Google

S'il s'agit de fonder, au milieu de l'eau même, des constructions solides, on doit préférer le ciment hydraulique qui, gâché comme du plâtre, peut cimenter des briques et divers matériaux durs, et faire sous l'eau une prise solide, assez prompte pour résister immédiatement à l'action de l'eau. Il est utile de réunir ces conditions lorsqu'il s'agit de réparer et de construire des canaux dans l'eau, ou d'établir des galeries au travers du lit des rivières, comme le hardi tunnel exécuté sous la Tamise grâce à la direction habile de Brunel, ingénieur français. On prépare des bétons avec ce ciment, 1 volume mélangé avec $\frac{1}{2}$ volume d'eau, puis incorporé avec 2 volumes de sable humecté, et, enfin, avec 3 volumes de pierres dures ou de cailloux.

On peut même former par la réunion de matériaux durs et de ciment hydraulique dans des encaissements (sorte de grands moules) d'énormes blocs capables de constituer les bases de jetées solides dans les eaux mêmes de la mer, comme on l'a fait pour agrandir la rade d'Alger.

Les *bétons* en chaux hydraulique font prise immédiate sous l'eau : au bout de 6 à 8 jours on peut construire sur ces fondations sans avoir de tassements à craindre dans leur masse; les mortiers de chaux hydraulique s'emploient avec grand avantage à cimenter les briques, pierres meulières, moellons durs dans la construction des canaux, aqueducs, conduites d'eau, tubes de drainage, rendus perméables au moyen de fentes recouvertes; caves citernées et voûtes dans les terrains humides; enduits, moulures, carrelage des salles de bains, celliers, buanderies, teintureries, brasseries, etc.; citernes et réservoirs voûtés, à eau, vins, huiles, mélasses, pulpes, grands réservoirs des gazomètres; on en forme divers moulages de voussoirs et de statues, vases, bas-reliefs, scellements, moulages exposés à l'humidité et à la pluie.

Ces divers ouvrages, accomplis rapidement de nos jours, eussent été impraticables autrefois, même pour les Romains, qui ne connaissaient ni la théorie, ni la fabrication de ces remarquables *ciments plastiques*, auxquels on a cependant

---

tolitres de sable grossier mélangé à l'aide du tonneau attelé d'un cheval; 5 hectolitres de ce mortier mélangés avec 8 hectolitres de cailloux humectés de diverses grosseurs, depuis le volume d'une noix jusqu'à celui du poing.

Digitized by Google

donné la dénomination, évidemment impropre, de *ciment romain*.

9. Composés hydrauliques résistant à l'eau de mer.

On a conçu des doutes sur la durée de ces constructions plongées dans les eaux de la mer : car les sels magnésiens contenus dans ces eaux peuvent à la longue décomposer les mortiers en transformant par degrés les silicates et désagrégeant ainsi peu à peu des masses considérables. Les prix offerts par la Société d'encouragement pour les moyens de rendre les mortiers inattaquables par l'eau de mer ont amené de nouveaux et remarquables résultats de la part de Vicat, qui obtint le prix. Nous extrayons de ses mémoires les données suivantes (*) :

1° 100 de pouzzolane de Rome de bonne qualité intimement mêlée avec 15 de chaux grasse bien éteinte, donne lieu à des composés indestructibles à l'eau de mer.

2° Dans ce cas l'emploi des chaux plus ou moins hydrauliques ainsi que les mélanges de sable sont défavorables.

3° Les blocs composés comme ci-dessus (1°), mais dans lesquels le traass remplace la pouzzolane de Rome, sont attaqués fortement après 5 à 12 années d'immersion.

4° Les causes d'altération pouvant être modifiées de diverses manières, notamment par les sources de fond, par la présence des végétations et incrustations coquillières qui protégent les mortiers immergés, il était indispensable de trouver, pour résoudre le problème, des composés d'une résistance *absolue*, *sui generis*, indépendante de ces circonstances.

5° De tels composés sont les ciments dans lesquels le rapport de l'argile à la chaux (celle-ci représentée par 100) varie de 90 à 97, et d'un autre côté les pouzzolanes d'argiles blanches, légèrement cuites, unies à la chaux grasse.

6° Les gangues pouzzolaniques résistent non par un obstacle à la pénétration des sels magnésiens, mais à l'action incessante de leurs solutions dont l'effet se borne à enlever

(*) *Voy.* le mémoire couronné dans la séance du 3 juin 1857 et les communications insérées aux Comptes rendus de l'Académie des sciences, vol. XLV, 2e série, 1857, p. 198; vol. XLVI, 1re série, 1er fév. 1858, p. 191; et une note de Vicat, datée de Grenoble, 1858, 15 juillet.

Digitized by Google

progressivement de la chaux en y substituant de la magnésie (*).

7° La fabrication en grand des bonnes pouzzolanes est facile en réunissant les conditions favorables : rendre la texture des argiles blanches spéciales assez homogène et poreuse pour supporter la dessiccation et la cuisson sans se fendiller; à cet effet on les immerge dans l'eau près de la superficie sur des grillages en fer où elles se délitent et tombent au travers des mailles; l'eau décantée laisse au fond une bouillie épaisse que l'on pétrit sous forme de boules d'environ 5 cent. de diamètre; on sèche lentement et l'on calcine à point dans un four continu (analogue au four coulant page 548); le degré de cuisson se reconnaît sous l'action de l'acide sulfurique bouillant : crues, elles abandonnent 0,09 d'alumine; cuites à point, 0,16 à 0,18; trop cuites, très-peu ou rien.

8° L'essai des mortiers, ciments, combinaisons de chaux et pouzzolanes s'effectue en les tenant immergés dans une solution étendue de sulfate de magnésie pour en apprécier la valeur au point de vue des travaux à la mer; les expériences comparatives dans le laboratoire et dans les grands travaux maritimes ont prouvé que quelques jours ou quelques mois dans l'épreuve de laboratoire correspondent aux résultats d'une ou de plusieurs années à la mer : tout composé attaqué en moins de dix mois dans le laboratoire doit se détruire insensiblement dans les eaux de la mer, où, comme au Boyard, les constructions ne se recouvrent pas d'incrustations. Tous ces faits ont porté Vicat à insister sur la nécessité de n'employer dans ces circonstances que certains ciments et des pouzzolanes d'argile pure pouvant seuls offrir une stabilité à toute épreuve dans ces eaux.

(*) Voici deux exemples remarquables de ces transformations de gangues :

Gangues.	Composition au moment de l'immersion.			Composition après transformation ultime.		
Chaux grasse et pouzzolane artificielle d'argile ocreuse.	Chaux ajoutée...	13 21	100	Chaux combinée	0 25	99,94
	Silice.....	57 82		Carbon. de chaux	3 40	
	Alumine.....	19 73		Magnésie comb.	3 29	
	Peroxyde de fer..	9 21		Eléments pouzz.	93	
Chaux grasse et pouzzolane artificielle d'argile pure.	Chaux ajoutée...	13 92	100	Chaux combinée	2 23	99,33
	Silice.....	55 65		Carbon. de chaux	3 38	
	Alumine.....	30 43		Magnésie comb.	7 42	
				Éléments pouzz.	86 30	

Digitized by Google

PLATRES.

1. COMPOSITION, ÉTAT NATUREL ET PROPRIÉTÉS DES MATIÈRES PREMIÈRES. — 2. THÉORIE DE LA SOLIDIFICATION DU PLÂTRE. — 3. ESSAI DES QUALITÉS PLASTIQUES. — 4. EFFETS DE LA TEMPÉRATURE ET ACTION DE L'EAU SUR LE PLÂTRE. — 5. PROCÉDÉS DE FABRICATION DES PLÂTRES ORDINAIRES ET DU PLÂTRE DUR. — 6. PROPORTIONS D'EAU EMPLOYÉES POUR GÂCHER DIFFÉRENTS PLÂTRES. — 7. APPLICATIONS. — 8. NOUVELLES CONSTRUCTIONS EN PLÂTRE MOULÉ.

1. Composition, état naturel et propriétés des matières premières.

On connaît sous le nom de plâtre, le sulfate de chaux *gypse*, *pierre à plâtre*, employé dans les constructions, l'agriculture et diverses autres applications. La matière première propre à fabriquer les plâtres usuels est le sulfate de chaux natif cristallisé, contenant 21 centièmes d'eau, représenté par la formule $CaO.SO^3.2HO$, dont le poids équivalent $350+500+225=1075$. Le sulfate de chaux cristallisé se présente dans la nature avec la même composition chimique sous des formes différentes, et ces formes donnent lieu à des qualités très-différentes de matières plastiques, ayant des applications toutes spéciales.

Dans les couches du trias, l'*anhydrite* et le sulfate de chaux hydraté forment parfois des amas lenticulaires considérables; ils y sont ordinairement associés au sel gemme (*).

On rencontre le sulfate de chaux hydraté en lamelles ou feuillets minces superposés en très-grand nombre, formant de larges cristaux épais, diaphanes, hémitropes, parfois faciles à cliver parallèlement aux deux axes obliques, prenant alors une forme de fer de lance; très-souvent en tables diversement biselées, à base de parallélogramme obliquangle dérivant d'un prisme d'environ 67° et 113°.

En beaucoup d'endroits, réuni en grandes masses, le sulfate de chaux forme des couches à structure oblique, fibreuse ou lamelleuse; des dépôts considérables se composent de cristaux très-fins, non discernables, constituant des masses compactes amorphes.

(*) Les incrustations que forment les eaux *séléniteuses* dans les générateurs à vapeur d'eau ont une composition représentée par $2\,(CaO,SO^3)+HO$.

Digitized by Google

Aux environs de Paris et notamment à Montmartre, Belleville, Argenteuil, Clamart, les énormes bancs qui se rencontrent dans le terrain tertiaire inférieur sont exploités en carrières soit à ciel ouvert soit dans des galeries couvertes; ils offrent une texture remarquable : ce sont des cristaux grenus, plus ou moins serrés, entre lesquels se trouvent du carbonate calcaire, de l'argile et des traces de matières organiques.

Voici sa composition, un peu variable d'ailleurs :

Sulfate de chaux	70,4	100
Eau	18,8	
Carbonate de chaux	7,6	
Argile et traces de matières organiques	3,2	

Cette texture caractérise la meilleure variété de plâtre ordinaire propre aux constructions. Calciné ou plutôt desséché convenablement et mis en poudre, il absorbe l'eau modérément, s'échauffe un peu au moment où sa cristallisation a lieu, et se prend en masse dense, solide; tandis que les plâtres à structure compacte, fibreuse ou lamelleuse absorbent rapidement une plus grande quantité d'eau, mais font une prise bien moins résistante.

La haute masse renferme souvent des marnes argileuses très-nuisibles à la solidification du plâtre, par le retrait considérable que prend cette argile et qui fait fendre les enduits; la basse masse est exempte de ces défauts.

Suivant leur texture plus ou moins serrée, les plâtres sont plus ou moins difficiles à *cuire*. L'un des plus durs, des meilleurs, mais des plus résistants à la cuisson, est désigné dans les carrières de Montmartre et Belleville par la dénomination de *pied noir*.

Une autre variété de bonne nature très-facile à faire cuire est désignée dans les mêmes carrières sous le nom de *Banc de mouton;* sa texture moins serrée laisse dégager facilement l'eau de cristallisation. C'est la variété qu'on emploie pour préparer le plâtre cuit dans des fours de boulangers et destiné aux mouleurs et aux figuristes.

On rencontre à Mareuil, près de Meaux, des masses de plâtre de très-bonne qualité pour les constructions (*voy.* plus loin page 587).

2. Théorie de la solidification du plâtre.

Voici comment j'ai cru pouvoir expliquer, dès l'année 1830, les différences qu'on remarque dans la solidification de ce produit. Les plâtres à texture homogène, lamelleuse, fibreuse ou

Digitized by Google

amorphe, translucides, gâchés ou délayés après la cuisson, ou déshydratation modérée, absorbent l'eau avec rapidité, toutes leurs particules augmentent presque simultanément et librement de volume; ainsi écartées, elles forment une masse peu solide en raison même des grands intervalles que l'eau interposée développe entre leurs particules solides.

Dans les plâtres formés d'agglomérations de cristaux grenus, séparées par des matières terreuses, les choses se passent autrement : au moment du gâchage, l'eau s'introduit entre les groupes de cristaux ; elle hydrate d'abord les parties extérieures de tous ces groupes, ne pénètre que lentement et par degrés jusqu'au centre des petites agglomérations. Les premières parties hydratées commencent à se solidifier et limitent l'écartement qui se trouve d'ailleurs réduit par l'emploi de la moindre proportion d'eau d'abord absorbée par ces plâtres. Le gonflement moindre résultant de l'hydratation successive fait aisément comprendre la plus grande densité ou la prise plus résistante de la masse, puisqu'à volume égal il s'y trouve plus de parties solides.

On prouve de plusieurs manières que cette hypothèse est fondée : en effet, si, après avoir gâché avec la quantité d'eau (1 volume pour 1 volume de plâtre fortement tassé) qui procure la bouillie de consistance usuelle, on laisse commencer la prise (ce qui arrivera au bout de dix minutes environ), et qu'alors on ajoute un volume d'eau égal au premier, en agitant on obtiendra une bouillie claire très-fluide; celle-ci, après un repos de deux ou trois minutes, commencera à prendre pour la deuxième fois. On pourra délayer avec un troisième volume d'eau et obtenir une troisième prise, délayer encore deux fois successivement et obtenir une quatrième et une cinquième prise en masse. On voit donc bien que l'hydratation, la cristallisation et la solidification se sont opérées graduellement : car si l'on n'eût pas brisé les 1re, 2e, 3e et 4e cristallisations, on aurait eu chaque fois une prise plus solide que la prise suivante. La première prise abandonnée aux effets spontanés aurait donc donné une cristallisation très-compacte et la prise la plus solide; de là on déduit un moyen simple d'essayer la qualité des plâtres cuits.

Un autre genre d'essai prouve encore que la densité ou le moindre écartement des particules est la cause de la solidité du plâtre, et que cette propriété ne tient pas à la composition chimique. Si l'on soumet, dans un cylindre, à la pression graduée d'une presse hydraulique, et à l'état humide, l'un quelconque

Digitized by Google

des mauvais plâtres qui absorbent beaucoup d'eau ou le bon plâtre détérioré par quatre gâchages successifs, on rapprochera les particules en expulsant l'eau interposée : après la pression et une dessiccation spontanée à l'air, tous les plâtres ainsi traités auront acquis une dureté considérable.

3. Essai des qualités plastiques.

On peut dire que les meilleurs plâtres pour les constructions sont ceux qui, à poids égal, exigent le moindre volume d'eau pour se gâcher au degré de consistance habituelle, font une prise plus lente, et qui, d'un autre côté, pourraient absorber et solidifier le plus d'eau, si on les délayait plusieurs fois et jusqu'à cette limite où la dernière addition d'eau ne laisse plus faire qu'une prise à peine suffisante pour qu'on puisse incliner le vase sans faire couler la masse plastique.

L'essai très-simple ci-dessus décrit peut servir à reconnaître si la cuisson des plâtres a été bien dirigée. Cette condition importe aux mouleurs qui ont besoin d'un plâtre préparé de telle sorte qu'on puisse le gâcher en bouillie assez fluide (au moment où la prise commence) pour l'introduire dans tous les détails des moules, sans que ce délayage s'oppose à ce qu'il fasse en définitive une prise solide. Le but ne serait pas atteint si, par défaut ou excès de cuisson, on avait laissé une partie du plâtre à l'état cru, et une autre partie calcinée trop fortement : chacune de ces deux sortes de plâtre (cru ou trop calciné) ne pouvant faire prise, reste inerte comme un corps sableux dans le mélange.

Si, par exemple, elles forment ensemble la moitié du volume total, il est évident que le plâtre ne contiendra que moitié de son volume de matière active; celle-ci pouvant être solidifiée avec 5 volumes d'eau, le mélange total ou le plâtre essayé ne se solidifiera qu'avec 5 fois cette moitié, ou seulement 2 $\frac{1}{2}$ fois son volume d'eau. Ainsi la proportion de substance inerte sera indiquée par ce simple essai. On conçoit qu'une partie de la matière inerte pourrait encore être formée de plâtre saturé d'eau par son exposition à l'air humide.

4. Effets de la température et action de l'eau sur le plâtre.

Le plâtre cru subit de la part de la chaleur des influences importantes à noter : à la température de 80° dans le vide ou

Digitized by Google

dans un courant d'air, et de 115° dans des espaces clos, il commence à perdre, très-lentement, une partie de son eau de cristallisation. Cette dessiccation devient plus rapide à mesure que la température s'élève ; mais au delà d'un certain terme, vers 250°, une modification importante, longtemps inaperçue, a lieu : le sulfate de chaux ne s'hydrate plus que très-difficilement ; chauffé à 300 ou 400°, il perd complétement la propriété de s'hydrater ou de reprendre l'eau de cristallisation ; il ressemble alors au sulfate de chaux anhydre (anhydrite) qui se rencontre dans la nature et dont on ne peut obtenir de plâtre susceptible de se gâcher ni de faire prise avec l'eau.

En chauffant à une température plus élevée, on parvient à *fritter*, puis à fondre le sulfate de chaux : dans ces deux états, on avait dès longtemps reconnu qu'il ne pouvait plus directement reprendre son eau de cristallisation.

Action de l'eau. — Le sulfate de chaux cristallisé, naturel ou employé dans les constructions, peut être attaqué par l'eau qui en dissout 2,05 pour 1000 de son poids à 0° ; 2,4 à + 20° ; 2,54 à + 35°, température de son maximum de solubilité ; et seulement 2,17 à + 100°. Le plâtre ne doit donc pas entrer dans les matériaux constamment exposés à l'action de l'eau ou de l'humidité extrême : la solubilité du sulfate de chaux, quoique faible, est suffisante pour désagréger en peu de temps les matériaux de construction continuellement exposés à l'action de l'eau, et même les enduits horizontaux exposés aux eaux pluviales.

Inconvénients des eaux séléniteuses. — Cette solubilité notable explique la présence du sulfate de chaux dans beaucoup d'eaux naturelles (appelées pour cette raison séléniteuses), et ses effets nuisibles dans diverses circonstances. Ces eaux coagulent ou précipitent en partie le savon dissous, parce que les sels gras qui constituent le savon sont décomposés : il se forme des savons calcaires insolubles (stéarate, margarate, oléate de chaux) et un sulfate alcalin. Lorsque par l'ébullition les eaux séléniteuses laissent déposer en partie le sulfate calcaire, ce dépôt adhère aux surfaces en contact avec l'eau : c'est ainsi qu'il incruste les graines de légumineuses (haricots, fèves, pois, lentilles), et par là peut empêcher leur hydratation. De là cette distinction entre les *eaux douces*, qui prennent le savon et cuisent les légumes, et les *eaux crues* ou séléniteuses, qui font cailler le savon et ne cuisent pas les légumes ; celles-ci, dans l'arrosage des

Digitized by Google

plantes, peuvent incruster les spongioles des radicelles, mettre obstacle à l'infiltration de l'eau, laisser jaunir et faner les feuilles.

Les incrustations séléniteuses acquièrent parfois un énorme développement dans les générateurs de la vapeur d'eau, si généralement appliquée à l'industrie : elles forment des couches dures, résistantes, sur les parois des chaudières, diminuent la conductibilité du métal, nécessitent de plus grandes quantités de combustible pour produire la vapeur; elles occasionnent des explosions lorsque le métal de la chaudière, chauffé au rouge, fait fendiller ces incrustations : l'eau atteint alors la paroi surchauffée, se vaporise subitement, et les issues par les soupapes, devenues insuffisantes, ne peuvent empêcher que la chaudière éclate.

On peut adoucir les eaux crues en y ajoutant du carbonate de soude en quantité équivalente au sulfate calcaire dissous (662,5 de carbonate sec pour 1075 de sulfate hydraté) : alors une double décomposition a lieu, il se forme du carbonate de chaux qui se précipite presque en totalité et du sulfate de soude qui reste dissous. L'eau éclaircie prend le savon et ne forme plus d'incrustation (à moins de la rapprocher jusqu'à précipiter le sulfate de soude). Dans les préparations alimentaires, elle pourrait avoir une très-légère propriété laxative.

Moyen de prévenir les incrustations dans les chaudières. — On est parvenu à prévenir les incrustations que le sulfate de chaux occasionne, par divers moyens qu'on peut ranger dans trois classes : dans la première se placent les matières solubles ou très-divisées, capables de s'interposer entre les particules au fur et à mesure qu'elles se précipitent, de les lubrifier et d'empêcher l'adhérence entre elles et avec les parois des générateurs; dans la deuxième classe sont compris certains agents mécaniques dont les chocs ou le frottement divisent le dépôt et s'opposent à sa réunion en couches continues; dans la troisième se présentent les réactifs chimiques qui décomposent le sulfate de chaux. Le tableau ci-dessous indique la nature de ces agents et leurs proportions, en supposant l'eau à demi saturée de sulfate de chaux.

Les générateurs produisant 300 kilogr. de vapeur par jour (ce qui correspond à l'emploi de 5 à 6 kilogr. de houille par heure, représentant 30 kilogr. de vapeur), et développant la force de 2 chevaux pendant 10 heures ou 1 journée de travail, exigent

Digitized by Google

par mois la quantité ci-dessous de l'une des substances inscrites dans ce tableau :

	Kil.	
Glaise	6,0	1re classe.
Pommes de terre	4,5	
Son	1,5	
Sirop de fécule à 33°	1,5	
Sucre brut sec	1,0	
Extrait de bois colorants	0,1	
Rognures de fer-blanc ou de tôle	20,0	2e classe.
Carbonate de soude	3,0	3e classe.
Carbonate de potasse	3,5	
Chlorure de baryum (*)	4,0	

Le carbonate de soude ou de potasse indiqué par Thénard, le chlorure de baryum, les rognures de fer-blanc, tôle ou tôle zinguée, ou le sucre, le sirop et l'extrait de bois colorants, sont préférables aux agents (son, pomme de terre), qui ont l'inconvénient de rendre le liquide assez visqueux, pour le faire élever en mousse jusque dans les tuyaux de vapeur, les cylindres, etc.

Les incrustations que peut former, par l'ébullition, le carbonate de chaux tenu en dissolution dans les eaux naturelles, par l'acide carbonique, sont bien moins adhérentes que celles produites par le sulfate de chaux. D'après M. Kuhlmann, il suffit, pour les prévenir, de $0^{kil},6$ à $0^{kil},9$ par mois de carbonate de soude, mis dans des générateurs donnant 300 kilogr. de vapeur par jour. C'est que le carbonate de soude précipite le carbonate de chaux en s'emparant de l'acide carbonique, et forme un sesquicarbonate de soude, puis un bicarbonate de soude. Ce dernier laisse dégager, par l'ébullition, une partie de son acide carbonique ; il peut donc en reprendre à l'eau avec laquelle on *alimente* la chaudière. On parvient à prévenir en grande partie les incrustations en surréchauffant à part, jusques à 140 à 150° dans un vase clos, l'eau d'alimentation avant de s'en servir pour remplir les chaudières ; cette température élevée fait précipiter presque totalement le carbonate et le sulfate de chaux. On a le soin d'ailleurs de laisser dégager le gaz acide carbonique en ouvrant un instant un robinet placé à la partie supérieure du vase(**).

(*) Au lieu d'employer les agents chimiques (3e classe) dans la chaudière, il est souvent possible et préférable de mélanger leur solution avec l'eau dans les réservoirs (au moment où on les emplit) et de laisser un dépôt s'effectuer. On évite ainsi les inconvénients que peuvent offrir les projections d'eaux troubles ou boueuses des générateurs dans les tubes, robinets, corps de pompe, etc.

(**) On sait que le carbonate de chaux dissous par l'acide carbonique

Digitized by Google

5. Procédés de fabrication des plâtres ordinaires et du plâtre dur.

L'industrie, fort ancienne, des plâtriers consiste à chauffer la variété de sulfate de chaux en masses grenues, au point de volatiliser la plus grande partie de son eau de cristallisation. Elle procède par des moyens très-simples. Lorsqu'il s'agit de plâtres destinés aux constructions, le four généralement en usage est formé de trois murs couverts en tuiles à claires-voies; la charpente est en bois ou en fer, suivant qu'elle est placée à une hauteur plus ou moins grande au-dessus du sol (fig. 144). On dispose entre ces trois murs une masse à peu près cubique de moellons en plâtre cru; les plus gros forment, sur un carrelage en plaquettes minces de la même pierre à plâtre, plusieurs voûtes construites à sec, de 33 à 45 centimètres de largeur ou d'ouverture, et longues de toute la profondeur du four, séparées seulement par deux forts moellons servant de pieds-droits.

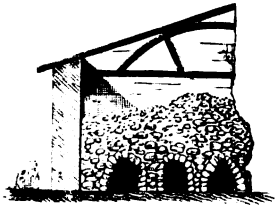


Fig. 144.

On charge ces voûtes avec des pierres à plâtre graduellement moins volumineuses à mesure qu'on s'élève.

Le chauffage se fait au moyen de bourrées ou branchages de bois sec. Lorsque la flamme atteint à la moitié de la hauteur de la masse, on charge le dessus avec des pierres à plâtre plus petites. Au bout de dix ou douze heures, la déshydratation est assez avancée; on cesse le feu, et l'on recouvre avec du plâtre en poudre et menus fragments, dit poussier des carrières, afin que la chaleur en dessèche une partie, ce qui augmente le produit de la fournée. Cinq ou six heures après, on démolit les voûtes et tout cet amoncellement de pierres; puis on laisse s'écouler quelques heures encore et l'on concasse le plâtre cuit à l'aide de gros marteaux à longs manches, après quoi il est prêt à mettre en sacs et à livrer aux entrepreneurs de maçonnerie.

Dans plusieurs grandes plâtrières, où la fabrication journa-

---

peut former dans les conduits où il se dépose à froid des incrustations extrêmement compactes et dures.

Digitized by Google

lière s'élève, durant la bonne saison, à 250 ou 300 hectolitres, on achève la pulvérisation dans des moulins en fonte (à boisseaux et noix cannelés) analogues à de grands moulins à café.

Si l'on essaye les produits par les moyens de gâchage que nous avons indiqués plus haut, on reconnaîtra dans ces fournées des irrégularités de cuisson très-notables : ainsi les gros moellons autour des foyers ayant été trop échauffés jusqu'à quelques centimètres de profondeur, toute cette couche extérieure est dépourvue de la faculté de faire prise avec l'eau ; la couche sous-jacente est convenablement déshydratée, tandis que le noyau central a conservé quelques parties cristallines incapables de faire prise avec l'eau.

La présence de ces parties restées brillantes annonce que la fournée est bonne : en effet, si elles avaient disparu dans tous les moellons et dans les pierres volumineuses, le terme de la cuisson utile aurait probablement été dépassé, c'est-à-dire que les portions devenues inertes par excès de température seraient trop abondantes, et qu'alors la proportion de matière bien plastique serait insuffisante pour relier entre elles ces parties sableuses ou inertes; lorsque toutes ces parties (les unes incuites, les autres trop calcinées) ne dépassent pas 25 à 33 centièmes du poids total et que le plâtre est employé peu de temps après la cuisson, elles contribuent, comme le ferait du sable dans un mortier, à rendre la matière plastique plus résistante.

La cuisson des pierres à plâtre peut s'opérer dans des fours coulants semblables à celui qu'indique la figure 143, page 552, qui permet de brûler du bois, de la tourbe, des lignites, du coke, des fraisils de forge, etc., pourvu que l'on ménage le combustible de manière à conserver une proportion convenable de plâtre hydratable. On peut quelquefois rendre la cuisson plus économique encore, en substituant au foyer de ce four coulant, l'embouchure d'une des cheminées de fours à carbonisier la houille A, A′, A″ (fig. 145 et 146); dans ce cas, plusieurs de ces derniers fours, adossés à des fours à plâtre B, B′, B″, rendent plus économique et plus régulière la distribution des flammes perdues ordinairement : car une seule conduite CC reçoit ces produits gazeux qu'on répartit et que l'on modère à volonté par des registres *f*, *f*, ouvrant ou fermant des passages qui conduisent dans les carneaux des fours à plâtre.

Les produits de la combustion se disséminent sous une grille en B (fig. 145) (posée sur des moellons en pierre à plâtre repo-

Digitized by Google

sant eux-mêmes sur un carrelage en plaquettes également crues), traversent la masse E de pierres à plâtre accumulées sur cette grille, et s'introduisent dans les carneaux qui surmontent les fours; tous ces carneaux dirigent les gaz et vapeurs de la cuisson du plâtre dans une grande cheminée L (fig. 146) commune à plusieurs rangées de fours semblables (*).

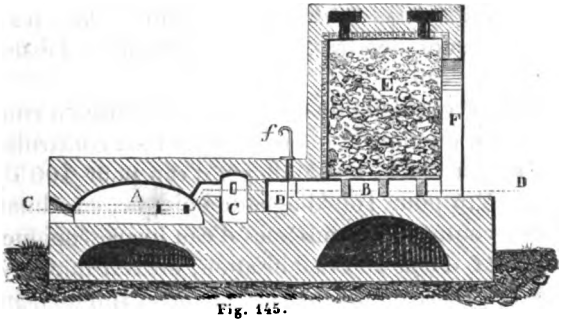


Fig. 145.

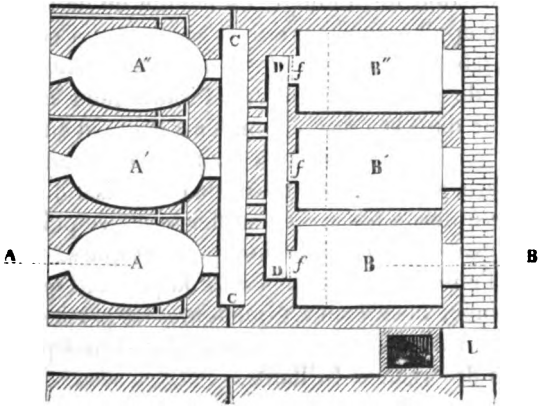


Fig. 146.

Fabrication du plâtre des mouleurs. — Les moyens de cuisson et de pulvérisation que nous venons d'indiquer s'appliquent aux plâtres destinés aux constructions et à l'agriculture; mais ils sont en général impropres pour préparer le plâtre des mouleurs, produit qui doit être blanc et doué de la plus grande plasticité

(*) On se rend aisément compte de la capacité qu'il faut donner aux fours ou chambres à plâtre, en admettant que la chaleur de la combustion des gaz d'un four à coke représente 0,3 à 0,33 de la chaleur que produirait, en brûlant, toute la houille chargée dans le four.

Digitized by Google

possible, puisqu'on est obligé de le gâcher assez clair pour le couler, dès que sa prise commence, en couche mince dans tous les détails des moules. Il faut donc qu'il puisse solidifier une forte proportion d'eau.

Afin d'obtenir ces résultats, on opère la cuisson dans des fours à boulangers que l'on chauffe à peine au rouge brun; on enfourne la pierre en plaquettes choisies d'épaisseur égale, c'est-à-dire de 5 centimètres environ. L'on choisit dans les carrières des pierres grenues, tendres, dont les interstices laissent facilement évaporer l'eau.

Il est en tout cas facile de calculer la dépense en combustible pour la cuisson du plâtre : dans les fours bien construits on peut faire dégager du plâtre cru 5 kilogr. d'eau pour 100 de houille brûlée, ou $2^{kil},5$ pour 100 kilogr. de bois; or, en admettant que le plâtre cru contienne 4 centièmes d'eau hygroscopique, comme il renferme 21 d'eau de cristallisation, on voit que la vaporisation de 25 d'eau correspondant à la cuisson de 100 de plâtre nécessitera la combustion de 5 kilogr. de houille ou de 10 kilogr. de bois; si l'on y appliquait les produits gazeux de la carbonisation de la houille, 15 de houille en se réduisant en coke donneraient une quantité de gaz combustible, suffisante pour cuire 100 de plâtre. Lorsque dans la pratique on dépasse ces quantités de produit, c'est en général qu'une partie du plâtre est demeurée à l'ét cru, c'est-à-dire, a conservé son eau de cristallisation.

On est assuré de ne pas trop chauffer le plâtre puisque le four est peu au-dessus de la limite indiquée, et que sa température s'abaisse par l'enfournement même de la pierre. Quand la cuisson est terminée, on reconnaît que toutes les parties ont été atteintes lorsque l'on constate, en cassant quelques pierres, qu'il n'y reste plus de cristaux brillants.

On conserve ce plâtre en morceaux dans des tonneaux recouverts de vieux sacs pour empêcher l'absorption de l'humidité de l'air, et l'on ne broie que la quantité utile à chaque moulage. Ce plâtre s'emploie tamisé fin, pour qu'il s'insinue mieux dans tous les détails des moules.

Fabrication du plâtre dur. — On est parvenu à donner de très-remarquables propriétés de solidification aux plâtres obtenus des pierres en cristaux lamelleux, fibreux ou compactes qui jusqu'alors ne s'appliquaient qu'à l'agriculture et étaient impropres aux constructions comme aux moulages. Ces plâtres dès lors dépassèrent en qualité les meilleurs plâtres usuels : ils exigèrent

Digitized by Google

moins d'eau pour être gâchés, leur prise devint plus lente et leur dureté beaucoup plus considérable.

Voici comment on prépare cette sorte de plâtre chez M. Guillon, propriétaire des brevets d'invention de M. Kean :

On choisit comme matière première les plâtres cristallisés (lamelleux, fibreux ou compactes), que l'on casse à la grosseur du poing ; les morceaux les plus blancs sont mis à part, ceux qui sont plus ou moins salis par des matières terreuses, des ocres, sont réservés pour la fabrication d'une deuxième qualité. Toutes les opérations sont d'ailleurs les mêmes pour ces deux sortes traitées séparément : on opère une première cuisson, soit dans un four coulant chauffé au coke, soit dans un four à réverbère, semblable aux fours à soude (*voy.* plus haut); dès que l'eau de cristallisation s'est dégagée, on tire ce plâtre cuit, puis on le plonge dans un bassin construit en madriers de bois épais, contenant une solution préparée d'avance avec de l'eau tiède (à 35° environ) dans laquelle on a fait dissoudre 12 pour 100 d'alun ; au bout de deux ou trois heures, on enlève les caisses à claire-voie contenant le plâtre imbibé, on laisse égoutter, puis on fait sécher sur le four à réverbère ou sur une cheminée traînante.

On soumet à une deuxième calcination dans les mêmes fours (*), et l'on termine la préparation en broyant sous un moulin à meules verticales et tamisant dans un blutoir mécanique. Le gâchage de ce plâtre se fait en en délayant 100 parties avec 55 ou 60 d'eau ; la prise n'a lieu qu'au bout de 55 à 60 minutes : tandis que 100 de plâtre de Montmartre gâché serré ou clair exigent de 67 à 90 d'eau, et font prise en 12 ou 15 minutes.

La théorie de cette solidification extraordinaire n'est pas bien connue. Peut-on admettre qu'elle dépende de la formation d'un double sulfate de potasse et de chaux, et de l'alumine enveloppant des groupes de particules qu'elle resserre et rend moins perméables? Il est certain, quoi qu'il en soit, que dans ce plâtre les caractères sont conformes à ceux qui distinguent les meilleures qualités, mais encore plus prononcés : l'hydratation se fait avec moins d'eau et plus lentement; la prise plus graduée donne un produit plus dense, et dont la ténacité est à celle du plâtre usuel :: 1,5 : 1.

(*) Les menus débris du cassage des pierres crues et du grattage du plâtre blanc sont convertis en plâtre dur en y ajoutant 3 pour 100 d'alun en poudre et calcinant le mélange au four à réverbère.

Digitized by Google

Outre les variétés blanche et grisâtre obtenues comme nous venons de le dire, on prépare un plâtre dur rose ou rouge briqueté, en ajoutant dans la solution d'alun où on l'immerge, de 4 à 8 centièmes de sulfate de fer, qui, décomposé pendant la cuisson, laisse du sesquioxyde de fer rouge dans le plâtre cuit.

Le carbonate de magnésie qui se rencontre quelquefois mêlé aux matières premières donne lieu, par sa réaction sur l'alun, à la formation du sulfate de magnésie ; celui-ci reste indécomposé et produit les légères efflorescences qui apparaissent sur les enduits des plâtres durs et qu'il faut enlever à plusieurs reprises. La matière première de cette sorte de plâtre, loin d'être limitée à l'agglomération spéciale des plâtres en grains, se trouve partout où il existe du sulfate de chaux cristallisé en masses exploitables exemptes de matières terreuses, quelles que soient les formes cristallines de ces amas (*).

6. Proportions d'eau employées pour gâcher différents plâtres.

Suivant que l'on gâche avec plus ou moins d'eau (*clair* ou *serré*), le plâtre est plus ou moins facile à employer et se solidifie plus ou moins fortement. Le tableau ci-dessous indique les doses usuelles, correspondantes à plusieurs variétés de plâtre.

La dureté acquise après la prise complète, et même après la dessiccation à l'air, est dans ces produits sensiblement en raison inverse de la quantité d'eau que le gâchage exige.

1000 GRAMMES PLATRE EN POUDRE TASSÉE.	VOLUMES de 1000 grammes du plâtre.	EAU POUR GACHER	
		clair.	serré.
Plâtre dur (aluné) de M. Guillon	1100cc	600cc	550cc
— ordinaire de Montmartre.....	1100	950	670
— lamelleux.....	1400	1000	700
— de laboratoire (non en usage)	3000	5000	4000

(*) Un mètre cube de plâtre de Montmartre pèse, en moyenne, savoir : cru, en moellons, 2000 kilogr. ; cuit, en poudre, 1000 kilogr. ; en poudre mêlée de morceaux, 1190 kilogr. ; cuit avec de l'alun et réduit en poudre tamisée, 1100 kilogr.

Digitized by Google

7. Applications.

Le plâtre naturel, grenu, en moellons s'expédie pour être cuit et servir aux constructeurs et mouleurs dans nos départements et à l'étranger. On l'emploie aussi comme moellons à bâtir; cette application est prohibée dans les villes, parce que l'excès d'humidité et surtout le contact prolongé de petits filets d'eau suffisent pour dissoudre ou désagréger peu à peu les pierres à plâtre et compromettre la solidité de pareilles constructions.

Le plâtre cru réduit en poudre sert à décomposer le carbonate d'ammoniaque par une simple filtration qui donne du sulfate d'ammoniaque et laisse sur le filtre le carbonate de chaux insoluble. Le plâtre cristallin pulvérisé est parfois mélangé aux couleurs broyées à l'eau dont il augmente le poids sans amoindrir beaucoup l'intensité, en raison de sa transparence. On peut l'employer dans l'agriculture; mais le plâtre cuit est préféré parce qu'il est plus aisément divisé et que cette division est moins coûteuse. Certains plâtres crus à grains fins blancs, très-compactes (albâtre gypseux), servent aux sculpteurs pour former des objets d'ornement (vases, colonnes, montures de pendules, etc.) d'un poli doux et d'un bel aspect, mais moins durables que les objets semblables en albâtre calcaire (carbonate de chaux en masses cristallines).

L'espèce de sulfate de chaux anhydre qui se rencontre dans les terrains intermédiaires et dans les premières couches des terrains secondaires avec les dépôts de sel, en masses considérables, dures, lourdes, est quelquefois employé à faire des vases, des chambranles de cheminée, etc. Ce sulfate, rarement cristallisé (en prismes rectangulaires), pèse 2960, l'eau pesant 1000 à volume égal; tandis que le sulfate de chaux naturel le plus répandu, à 2 équivalents d'eau, pèse 2300. Le poids spécifique du sulfate à 1 équivalent d'eau pour 2 de sulfate, précipité à chaud dans les générateurs, est de 2700; sa dureté est également intermédiaire entre celle des deux autres sulfates de chaux.

Les applications du plâtre cuit ordinaire sont nombreuses : on l'emploie très-utilement pour une foule de *constructions* et d'*enduits*, au-dessus du sol : pour cimenter les moellons, briques, dalles, carreaux, etc.; pour *jeter* promptement des *plafonds*, traîner des *moulures rectilignes*, *circulaires*, *horizontales* ou *verticales* : on met à profit, pour cela, cette première prise qu'il forme au bout de 12 à 15 minutes et qui donne une certaine adhérence à toutes

Digitized by Google

ses parties entre elles comme avec les corps rugueux. Aucune autre matière ne permet d'obtenir avec autant de rapidité des *scellements solides*. On s'en sert pour préparer, par un moulage simple, des *carreaux à rainures et languettes*, que l'on rend très-économiques en y interposant avant la prise, des plâtras de démolition, des scories de houille, des fragments de briques ou de poteries légères, etc. Ces carreaux fabriqués d'avance permettent de construire rapidement des *cloisons* qui sont presque immédiatement sèches, puisque les joints seuls contiennent du plâtre frais.

On confectionne, avec du plâtre tamisé, gâché clair, une grande variété d'objets moulés, tels que *médailles*, *figurines*, *statuettes*, etc., *des tables épaisses* pour couler la *pâte à porcelaine en plaques* à tableaux et des *moules en coquilles*, lorsqu'on veut obtenir des *tubes*, *cornues*, et pour former des *tasses extrêmement minces*, auxquelles on parvient à souder des anses en moulant celles-ci, creuses elles-mêmes et façonnées, par simple coulage, dans un moule en plâtre. La porosité et la propriété d'absorber l'eau qui caractérisent les objets façonnés en plâtre et séchés, sont utilisées dans cette sorte de moulage des pâtes fluides : elles permettent l'emploi de la pâte fluide, parce que le plâtre, en absorbant l'eau, solidifie la matière à porcelaine; celle-ci dès lors peut conserver la forme du moule ou la planéité de la surface des tables.

La même propriété explique l'effet remarquable des dalles ou des tablettes épaisses construites en plâtre pour absorber l'eau (même au travers du papier non collé) et hâter la *dessiccation des couleurs* broyées en pâte (*trochisques*) *de la fécule*, *de l'amidon* et *de la levûre* humides.

Les *reproductions métalliques*, par la *galvanoplastie*, peuvent être obtenues à l'aide de modèles en plâtre dont les pores sont remplis avec un mélange de résine et de cire fondues ensemble, et qu'on saupoudre de plombagine pour rendre la superficie conductrice.

On coule souvent en plâtre les modèles à reproduire, par le *moulage*, *en fonte*, *en bronze* ou *en zinc*.

On a fait l'application du plâtre *pour boucher les flacons à larges goulots* : à cet effet on introduit dans le goulot une feuille d'étain formant une sorte de poche, on y verse du plâtre gâché serré dans lequel on introduit à moitié de l'épaisseur du plâtre une grosse tige conique que l'on retire avant la solidification complète; il reste un bouchon de plâtre offrant une cavité : le

Digitized by Google

plâtre en se gonflant ferme hermétiquement l'ouverture; lorsqu'on veut déboucher le vase, on verse de l'eau tiède dans la cavité qu'on entretient pleine durant 10 à 20 minutes, puis on désagrége le plâtre avec la pointe d'un couteau.

Les divers ornements, enduits unis, moulages en plâtre, peuvent être garantis contre l'humidité en les imprégnant à chaud d'un mélange liquéfié de 3 de cire et 1 d'huile de lin lithargirée, ou plus économiquement de 1 d'huile et 2 de résine. On peut donner à cet enduit imperméable la couleur du bronze en ajoutant au mélange de cire et d'huile, ou à la résine fondue, des savons métalliques d'oxyde de cuivre, de protoxyde et de peroxyde de fer.

Les applications du sulfate de chaux à l'agriculture sont plus particulièrement utiles à certaines familles végétales, telles que les *Légumineuses*, les *Renouées*, les *Crucifères*, les *Liliacées*. Le plâtre cuit, hydraté à l'air et répandu par un temps humide, produit le maximum d'effet dans ces cultures; il paraît cependant utile dans toutes les terres, soit qu'il détermine dans ses pores la condensation des gaz et la formation des azotates, soit qu'il fixe le carbonate d'ammoniaque (des eaux pluviales et des engrais) qu'il transforme en sulfate, soit enfin qu'il complète l'alimentation calcaire indispensable aux végétaux et leur fournisse en outre le soufre indispensable aux substances albuminoïdes. On emploie de 100 à 500 kilogr. de plâtre par hectare; il produit d'autant plus d'effet qu'il est plus divisé. On peut le délayer dans les urines et le répandre dans le même but sur les fumiers; on s'en sert pour saupoudrer le sol des étables et arrêter ainsi les émanations ammoniacales; les vieux plâtres de démolition sont propres à cet usage; ils introduisent de plus (lorsqu'ils proviennent des murs des écuries, celliers, etc.) des azotates de chaux, de potasse, de magnésie, utiles comme engrais.

On ajoute souvent 2 à 5 millièmes de plâtre dans le moût des vins blancs légers ainsi que dans les cuvées à vins rouges du Midi difficiles à clarifier et à conserver, pour diminuer l'activité de la fermentation et précipiter une partie du ferment et de quelques autres matières organiques, enfin modifier la couleur par la réaction de la portion d'acide tartrique mise en liberté; dans ce cas, le sulfate de chaux réagissant sur le bitartrate de potasse, forme du tartrate de chaux et du sulfate de potasse. Ce dernier sel, qui reste en entier dissous dans le vin, ne saurait y remplir le rôle utile du sel à acide végétal : car celui-ci, doué d'une saveur

Digitized by Google

aigrelette agréable, est réductible par une simple réaction désoxydante, en carbonate, tandis que le sulfate présente une saveur amère désagréable; il est purgatif et ne saurait être réduit en présence des matières organiques fermentescibles qu'en un sulfure défavorable à l'hygiène. Lorsque le plâtre est employé dans la cuve, son contact plus ou moins prolongé avec les grappes de raisin favorise la dissolution du tartrate de potasse en le transformant en sulfate. Le vin peut donc contenir dans ce cas plus de sulfate de potasse que l'équivalent du tartrate, et plus d'acide tartrique que si le plâtre avait été mis dans le moût soutiré, c'est-à-dire séparé du marc.

Le plâtre se prête à certaines *falsifications* (faciles à découvrir d'ailleurs) par son mélange avec plusieurs substances grenues ou pulvérulentes, telles que le *sel marin*, la *fécule*, etc. Très-blanc et bien divisé, on l'introduit dans le papier, dont on augmente ainsi le poids, mais en diminuant la ténacité. Dissous à chaud dans l'eau aiguisée d'acide, le sulfate de chaux cristallise par refroidissement en petits cristaux aiguillés que l'on a parfois employés pour falsifier le *sulfate de quinine*. Ces fraudes sont faciles à constater en raison du peu de solubilité du sulfate de chaux, de son incombustibilité et de quelques autres de ses propriétés spéciales.

Applications des plâtres durs. — Les *produits blancs* de cette sorte de plâtre servent à former des enduits unis ou veinés (en interposant des filets du même plâtre mêlé de noir de fumée ou d'oxydes colorants). Ces enduits, poncés et polis à la pierre de touche et vernis, deviennent aussi luisants et aussi solides, mais moins coûteux que le stuc; les menus objets d'ornement, figurines, petits bas-reliefs et sculptures moulés à la gélatine sont d'un joli aspect. On leur donne la demi-translucidité et l'apparence de l'ivoire en les imprégnant d'acide stéarique (*). L'agglomération de rouleaux, boules et morceaux irréguliers encore mous, de ce plâtre gâché blanc et teint diversement avec des ocres rouges, jaunes, etc., nus ou enveloppés d'une couche du même plâtre teint en noir de fumée, donne des petits blocs formés de mor-

(*) A cet effet, on plonge les pièces moulées, préalablement imprégnées d'eau savonneuse, et séchées, dans l'acide stéarique fondu au bain-marie; on les y laisse 1 à 2 heures, suivant leur épaisseur, puis on les met pendant 1 heure dans une étuve; enfin on les recouvre de sciure de bois blanc (peuplier) très-sèche et chaude; cette sciure absorbe l'excès de matière grasse restée dans quelques coins ou anfractuosités des objets moulés.

Digitized by Google

ceaux diversement colorés que l'on découpe et que l'on polit après dessiccation pour imiter des objets en marbre de couleur ou blancs veinés, tels que chambranles, vases, garnitures de cheminées, etc.

Le plâtre dur de teinte grisâtre, gâché avec son volume de recoupes de pierre, prend un ton de pierre très-convenable dans les grandes constructions, pour réparer des pilastres, colonnes, revêtements, etc., en pierre de taille. Les enduits de plâtre dur de toutes nuances reçoivent les peintures plus économiquement que les enduits de plâtre ordinaire, celui-ci étant beaucoup plus poreux et plus absorbant.

Les plâtres durs se vendent au poids, savoir : les plâtres gris, 8 à 10 fr. les 100 kilogr., et 15 à 20 fr. le plâtre blanc. Le plâtre ordinaire se vend à la mesure appelée muid, contenant 9 hectolitres, et dont le prix est, près de Paris, de 12 fr. environ.

8. Nouvelles constructions en plâtre moulé.

M. Dumesnil, de Crécy (Seine-et-Marne), a imaginé un système de construction qui consiste à mouler en une sorte de plâtre dur des matériaux sous forme de pierres de taille pleines ou creuses, et de grands carreaux creux pour murs de refend et cloisons. L'inventeur emploie la pierre à plâtre de Mareuil, près de Meaux, analogue à la bonne variété de Montmartre, et en obtient, à l'aide du four ci-dessous décrit, du plâtre cuit de très-bonne qualité.

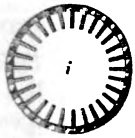
La figure 147 représente la coupe verticale de ce four : A, massif de maçonnerie sous le sol ; B, foyer ; *b'*, conduit par lequel on introduit les bourrées de bois ; *b''*, ouvreau servant à donner plus ou moins accès à l'air sous la grille et retirer les cendres ; *cc*, carneaux au nombre de 6 ou 8, partant du bas de la voûte et s'élevant, en formant un coude, jusqu'à la sole où ils débouchent sous autant de cloches en fonte *i* (fig. 148, 149, 150) offrant 28 embrasures et consolidées par un égal nombre de montants ou petites nervures verticales ; C, intérieur du four voûté ; *f*, porte par laquelle se fait la première partie du chargement et le déchargement du four ; *f'*, deuxième porte à la partie supérieure pour terminer le chargement ; *gg*, petites cheminées tenues ouvertes pour le dégagement des vapeurs les plus abondantes au commencement de l'opération et que l'on ferme à volonté lorsque la principale cheminée suffit au dégagement ; on peut même

Digitized by Google

fermer presque entièrement celle-ci vers la fin de l'opération, lorsqu'il s'agit de laisser répartir la température et que le dégagement devient très-faible.

Fig. 148.

Fig. 149.



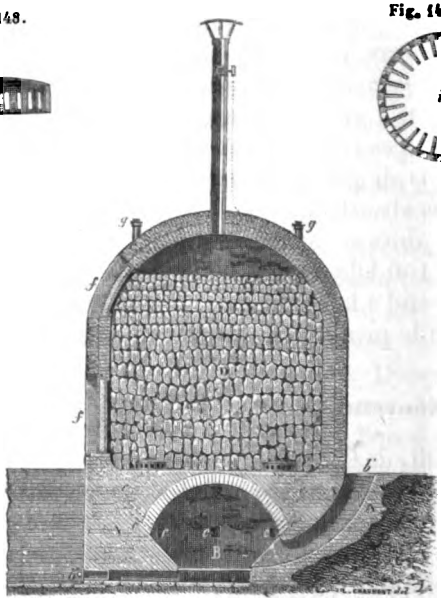


Fig. 147.

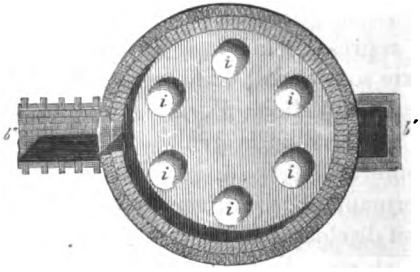


Fig. 150.

La pierre à plâtre doit être préalablement concassée ou *délitée* en fragments d'égale épaisseur, 12 centimètres à peu près; on les range debout ou *de champ* sur la sole et sur les cloches en fonte, ayant le soin de réserver les plus menues pour les parties supérieures. Voici les frais et produits d'une fournée en 12 heures de cuisson, relativement à un four de ce genre, ayant 5 mètres

Digitized by Google

de diamètre, 3 mètres de haut sous la clef de voûte, contenan 30 à 35 mètres cubes :

Pierre à la carrière, 30 mètres cubes à 1 fr. 50	= 45 fr.	00
Frais de transport à 1 fr.	30	00
Travage (arrangement de la pierre dans le four)	7	50
Combustible	41	00
Main-d'œuvre de défournement et mouture	22	50
Chauffeur et faux frais	8	50
La cuisson de 30 mètres cubes coûte	154	50

1 mètre cube revient à 5 fr. 15 centimes.

M. Dumesnil a trouvé, par une pratique de dix années, que le mélange suivant donne une pierre factice dure et de la nuance convenable : 7 kilogr. alun, 6 kilogr. chaux hydratée en poudre, 1 kilogr. ocre jaune sont dissous ou délayés dans 500 litres d'eau; on y ajoute 1 kilogr. gélatine concassée, dissoute dans 5 litres d'eau chaude, on gâche avec ce liquide 900 litres (1 muid) de plâtre, on y mêle aussitôt 450 litres de sable de rivière pur (exempt d'argile), et l'on verse immédiatement dans les moules; on démonte au bout de 12 à 18 heures et on laisse sécher.

Afin de garantir la superficie exposée à l'eau pluviale de ces sortes de pierres de taille factices, on y passe 3 couches de solution de silicate de potasse marquant (suivant que le plâtre est plus ou moins sec) 20 à 26° à l'aréomètre Beaumé.

Un assez grand nombre de maisons construites avec ces plâtres moulés sous formes de pierre de taille, préalablement séchées 2 ou 3 mois à l'air, ont pu être habitées immédiatement après la pose des menuiseries, l'achèvement des peintures; elles durent depuis 8 à 15 ans sans dégradations. On entretient en bon état leurs façades à l'aide de 2 ou 3 couches de peinture à l'huile de lin lithargirée (à la céruse ou au blanc de zinc, plus un peu d'ocre).

M. Coignet prépare dans les mêmes vues des pierres moulées en ciments hydrauliques beaucoup plus résistants encore. Il a construit, au moyen de ces ciments moulés sur place, des ponts voûtés de 50 mètres de portée et des silos également construits sur place, formant une sorte de monolithe et réunis au nombre de 6, 8 ou 10 dans un seul massif. (*Voy.* dans le 2e volume les *procédés de conservation des blés.*)

Digitized by Google

VERRES.

1. HISTORIQUE. — 2. COMPOSITION DU VERRE. — 3. VARIÉTÉS COMMERCIALES DU VERRE ET LEURS PROPRIÉTÉS. — 4. VERRE SOLUBLE. — 5. RÉACTIONS ENTRE LES MATIÈRES DES COMPOSITIONS VITRIFIABLES. — 6. DÉCOUPAGE DU VERRE. — 7. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DU VERRE. — 8. GRAVURE SUR VERRE PAR L'ACIDE FLUORHYDRIQUE. — 9. DES DIVERS FOURS EMPLOYÉS POUR LA FABRICATION DU VERRE. — 10. VERRE A VITRES. — 11. VERRE DE BOHÊME : CROWN-GLASS. — 12. VERRE A GOBELETERIE. — 13. VERRE A BOUTEILLES. — 14. GLACES. — 15. CRISTAL. — 16. FLINT-GLASS. — 17. VERRES TEINTS EN COULEURS VITRIFIÉES ET PEINTURE SUR VERRE. — 18. APPLICATIONS DU VERRE. — 19. COUVERTE VITREUSE SUR LA TÔLE.

1. Historique.

Le verre, substance diaphane, blanche ou colorée, dont les nombreuses applications économiques sont bien connues, était en usage chez les Phéniciens, qui ont conservé longtemps le monopole de sa fabrication, favorisés par la réunion, dans leur localité, du natron (carbonate de soude), du sable et du combustible. D'après Pline et Strabon, les verreries de Sidon et d'Alexandrie étaient célèbres : on y taillait, on y gravait, on y dorait le verre, on y faisait même des verres colorés, à l'imitation des pierres précieuses, ce qui annonce une industrie fort avancée.

Les Romains employaient le verre à des usages variés qui indiquent aussi chez eux une fabrication active. On a trouvé dans les ruines d'Herculanum des vitres évidemment obtenues par un procédé de soufflage.

Les procédés de fabrication conservés en Phénicie, rapportés par les Européens du temps des croisades, transportés au dixième siècle à Venise, où cette industrie existe encore, furent importés en France par Colbert.

Dès la plus haute antiquité, la fabrication du verre avait recours à des moyens peu différents de ceux qu'on emploie aujourd'hui; toutefois cette industrie a profité des progrès de la chimie moderne, surtout depuis qu'elle a trouvé, à meilleur marché, des alcalis plus purs dans le commerce.

Agricola, le plus ancien des auteurs qui aient écrit sur l'art du verrier, décrit des fourneaux et des procédés analogues à ceux qu'on emploie de nos jours. Néri, Merret, Kunckel, Henckel, Pott, Achard, et quelques autres chimistes, se sont depuis occupés de cette industrie. Nous devons à Néri, Bosc d'Antic,

Digitized by Google

Loysel et Allut, auteur d'un article dans l'*Encyclopédie méthodique*, des ouvrages qui ne sont pas sans mérite; mais, malheureusement, ils datent d'une époque où les matières premières différaient trop, par leur impureté, de celles que l'on emploie maintenant, pour que les phénomènes observés alors puissent être aujourd'hui d'une véritable utilité pratique. Les grands travaux manufacturiers de Dartigues, les recherches de Réaumur, de Berzélius, de MM. Dumas, Pelouze et Péligot ont jeté de vives lumières sur les différentes parties de l'art de la verrerie.

2. Composition du verre.

Les recherches de Berzélius ayant levé tous les doutes sur le caractère acide de la silice, la composition du verre soluble ou insoluble devint facile à expliquer : cette substance est formée d'un ou de plusieurs silicates à bases de potasse, de soude, de chaux, de baryte, d'alumine, d'oxydes de fer, de plomb, de zinc, de bismuth, dans lesquels on peut remplacer l'une de ces bases par l'autre, pourvu qu'il reste une base alcaline et que la chaux ou l'oxyde de plomb accompagne la soude ou la potasse, afin que le verre ne soit pas sensiblement attaquable par l'eau. L'acide silicique (dont les différents verres contiennent de 0,3 à 0,8 de leur poids) peut être remplacé en partie par l'acide borique, et le produit y gagne des qualités spéciales qui facilitent le travail dans les verreries.

Les silicates employés en diverses proportions, et au nombre de 2, 3 ou 4 à la fois, dans la composition des verres, sont à base de soude, de potasse, de chaux, de magnésie, d'alumine, d'oxydes de fer, de manganèse, de plomb, de zinc, etc.

Les *silicates alcalins* (de soude ou de potasse) sont les plus fusibles et d'autant plus que la base s'y trouve en plus fortes proportions : 1 partie de silice et 2 de potasse ou de soude donnent un verre fusible au rouge cerise et soluble à l'eau froide; 1 équivalent de soude ($NaO=387,5$) ou de potasse ($KO=587,5$,) uni à 6 équivalents d'acide silicique ($6SiO^3=3400,2$) ne peuvent être fondus qu'à l'aide d'un violent feu de forge (*).

(*) D'après Fuchs, de Munich, on prépare le verre soluble en mettant en fusion dans un creuset 15 de quartz réduit en poudre, 10 de carbonate de potasse et 1 de charbon; l'opération dure 6 heures environ; lorsque la fusion est complète, on coule le liquide vitreux sur une plaque de fonte, on le concasse pour le conserver en vases clos, on le pulvérise lorsqu'on veut le faire

Digitized by Google

Les *silicates de chaux* sont beaucoup moins fusibles que les silicates alcalins ; le plus fusible ($CaO+SiO^3=350+566,7$) exige la température élevée d'un feu de forge pour se fondre. Il prend en se solidifiant une texture cristalline. Les autres silicates de chaux offrant entre l'oxygène de la base et celui de l'acide silicique les rapports de 1 : 1 ou 1 : 4 ne se fondent pas à la plus haute température d'un feu de forge, ils se ramollissent seulement ; les *silicates de magnésie* correspondants ne sont pas plus fusibles.

Les *silicates d'alumine* sont plus réfractaires encore que les précédents ; le moins infusible ($Al^2O^3,3SiO^3$) est à peine amolli au feu de forge.

Les *silicates d'alumine*, comme ceux de chaux, se fondent à la température produite par le chalumeau à gaz oxygène et hydrogène, ce qui n'est pas étonnant, car il peut même fondre la silice et l'alumine séparément.

Les *silicates de protoxydes de fer et de manganèse* sont beaucoup plus fusibles que ceux de chaux et de magnésie, notamment lorsqu'ils sont formés équivalent à équivalent (MnO,SiO^3 ou FeO,SiO^3).

La température des fourneaux de laboratoire suffit pour effectuer leur fusion ; à l'aide d'un refroidissement très-gradué, ils se réunissent en cristaux.

Le silicate de protoxyde de fer est vert foncé ; on peut le décolorer en le faisant passer à l'état de silicate de sesquioxyde :

---

dissoudre. En Angleterre, pour la fabrication de pierres artificielles (cuites au four), et chez M. Kuhlman, en vue de *silicatiser* à froid les pierres calcaires, on fait dissoudre soit le sable siliceux à l'aide d'un agitateur, soit les fragments de quartz, remplissant un *panier* en fil de fer ou tôle trouée, dans une solution de potasse caustique. Une chaudière autoclave en tôle permet d'élever la température de 153 à 160° sous la pression de 5 à 6 atmosphères. Le verre soluble renferme environ 35 de potasse et 65 de silice.

M. Rochas a fait depuis 1852 l'application du silicate de potasse au Louvre et aux cathédrales de Paris et de Chartres. La superficie de ces monuments fut d'abord lavée à l'eau au moyen de brosses ou d'injections par des pompes ; la solution de silicate, à 6° environ Baumé, fut lancée de même à plusieurs reprises jusqu'à formation d'une couche de silice gélatiniforme. Pour les pierres très-dures de grès, de liais, on emploie la solution de 7 à 9°. Sur les pierres calcaires et dans leurs pores, il se forme un silicate de chaux. Les grès donnent lieu à la précipitation de la silice par l'action lente de l'acide carbonique de l'air ; en tout cas, il reste du carbonate de potasse interposé qui paraît avoir exercé ultérieurement une influence défavorable dans les contrées humides, en Angleterre notamment.

M. Kuhlman a fait des peintures avec un mélange de silicate en solution assez concentrée et du sulfate de baryte précipité soluble ou insoluble.

Digitized by Google

c'est ce que l'on réalise en ajoutant une petite quantité de bioxyde de manganèse ; de là le nom de *savon des verriers* qu'on donne à cet oxyde. Il faut se garder d'en mettre en excès, car dans ce cas il colore en violet la matière vitreuse.

Les *silicates d'oxydes de plomb* ont une fusibilité d'autant plus grande que la base y est en proportion plus forte : à équivalents égaux, le silicate de plomb (PbO,SiO^3) fond au rouge vif. Il donne à peine quelques rudiments de cristaux par un refroidissement lentement opéré. Les silicates d'oxyde de zinc offrent des propriétés analogues.

Ces différents silicates réagissent les uns sur les autres et se modifient réciproquement : ils deviennent plus stables et moins sujets à cristalliser ; de là l'utilité des dosages complexes usités dans les verreries et les cristalleries.

L'acide borique intervenant forme des boro-silicates souvent plus fusibles, plus ductiles, plus faciles à travailler et qui donnent moins de déchets, notamment dans la gobeleterie et la fabrication des glaces. Les essais entrepris par MM. Maës et Clémandot sur le cristal à base d'oxyde de zinc, et contenant de l'acide borique (boro-silicate de potasse et de zinc), ont donné des produits remarquables par leur blancheur, leur transparence, leur dureté et le reflet brillant des facettes taillées.

Quant aux silicates multiples, leur température de fusion est en général inférieure à la température moyenne des différents silicates composant le mélange, parfois même inférieure à la température de fusion du plus fusible d'entre eux. C'est ainsi que par leur réunion les silicates de chaux et d'alumine se fondent aisément au feu de forge, qui serait insuffisant pour chacun d'eux.

Les silicates alcalins forment, avec les silicates facilement cristallisables, des composés qui ne cristallisent que très-difficilement ; mais lorsque les silicates alcalins perdent par une fusion prolongée une partie de leurs bases (potasse ou soude), ils deviennent de moins en moins fusibles, et par degrés plus facilement cristallisables.

Tous les silicates qui contiennent de fortes proportions de bases sont attaquables par les acides énergiques, tandis qu'ils sont inattaquables par ces acides s'ils contiennent une forte proportion de silice ; (*) quant à l'acide fluorhydrique, il les attaque tous.

(*) Cependant les verres même le mieux fabriqués sont attaquables lors-

Digitized by Google

3. Variétés commerciales du verre et leurs propriétés.

On désigne sous le nom de *verres* diverses substances fusibles à une température élevée, solides à la température ordinaire, cassantes et brillantes ; mais dans les arts industriels, le verre est toujours formé de silicates. On peut distinguer les espèces suivantes :

1° *Verre soluble :* silicate simple de potasse ou de soude, ou mélange de ces deux silicates (*voy.* ci-dessus, p. 591 et 597); 2° *Verre de Bohême :* silicate de potasse et de chaux ; 3° *Verre à vitres*, *gobeleterie*, *glaces*, *crown-glass*, etc. : silicate de potasse ou de soude et de chaux (contenant presque toujours des traces d'alumine et d'oxyde de fer) ; 4° *Verre à bouteilles :* silicate de potasse ou de soude, de chaux, d'alumine et d'oxyde de fer ; 5° *Cristal ordinaire :* silicate de potasse et d'oxyde de plomb (renfermant quelquefois de la baryte ou de l'oxyde de zinc); 6° *Flint-glass :* silicate de potasse et d'oxyde de plomb, plus riche en oxyde de plomb que le précédent ; 7° *Strass :* silicate de potasse et d'oxyde de plomb, contenant plus d'oxyde de plomb que le flint-glass, et dont on se sert pour les imitations de diamants et des pierres précieuses ; 8° *Émail :* silicate et stannate ou antimoniate de potasse ou de soude et de plomb.

Ces verres, teints par des silicates colorés, mélangés à dessein ou accidentellement pendant qu'ils sont fondus, sont employés dans l'art de la *peinture sur verre.*

Sous l'influence de la chaleur (rouge cerise et au-dessus) les espèces de verres ci-dessus indiquées peuvent éprouver un ramollissement, puis une fusion complète. Les verres à base d'oxyde de plomb sont d'autant plus fusibles qu'ils renferment une plus forte proportion de cet oxyde. Les verres ordinaires sont d'autant moins fusibles qu'ils contiennent de plus fortes doses de chaux et d'alumine : ainsi le strass, le flint-glass et le cristal sont plus fusibles que le verre ordinaire, qui lui-même est sensiblement plus fusible que le verre à bouteilles.

Les verres même à plusieurs bases éprouvent diverses altérations lorsqu'ils sont refondus, puis refroidis très-lentement : une

---

qu'on les a réduits en poudre très-fine, non-seulement par les acides, mais même par l'eau pure qui leur enlève une partie de leurs bases alcalines.

Digitized by Google

partie des bases alcalines se volatilisent, la silice se partage entre les bases, et forme des composés à proportions définies, qui cristallisent en se séparant; le mélange intime et amorphe qui constituait le verre diaphane se trouve détruit; le produit devient très-dur, fibreux, cristallin, à peine translucide, moins fusible, meilleur conducteur de l'électricité et de la chaleur. En cet état on l'appelle verre *dévitrifié*.

La découverte de la dévitrification du verre est due à Réaumur. C'est un phénomène général que peuvent présenter toutes les espèces de verre, mais surtout les verres contenant plusieurs bases terreuses et des oxydes de fer et de manganèse; les verres plombifères et les verres à bases de soude ou de potasse sont moins sujets à cette transformation cristalline.

On peut presque toujours opérer la dévitrification en fondant le verre et l'abandonnant, en grandes masses, à un refroidissement gradué très-lent, ou bien en le chauffant au point de le ramollir, le soumettant d'abord à cette température prolongée, puis à un refroidissement très-graduel (*). L'opération réussit mieux sur le verre à bouteilles que sur les autres; viennent ensuite le verre vert ordinaire, le verre blanc, le verre simple à base de soude, puis le cristal, et enfin le verre simple à base de potasse, qui est plus difficilement dévitrifiable que tous les autres.

Cette propriété explique pourquoi, dans la fabrication des bouteilles, on évite avec soin de réchauffer plusieurs fois la masse du verre qu'on veut façonner, autrement il se dévitrifierait au bout de peu d'instants: le verre deviendrait dur, peu fusible, et présenterait une foule de grains solides, sortes de sphéroïdes de cristaux irradiés, disséminés dans une matière encore molle; de là vient le nom de *verre galeux* que lui donnent les ouvriers, lorsque ce phénomène se présente. On conçoit de même pourquoi le verre vert (même le verre blanc ordinaire), et, à plus forte raison, le verre à bouteilles, ne peuvent être façonnés à la lampe d'émailleur qu'à la condition que l'ouvrier apporte une assez grande célérité dans son travail; lorsqu'il y met quelque

(*) M. Pelouze a démontré que le verre dévitrifié peut offrir la même composition que le verre transparent dont il provient : qu'un fragment d'une glace de Saint-Gobain chauffé 24 à 48 heures sur la sole d'un four à recuire s'est dévitrifié sans changer de poids, que le cristal lui-même peut être dévitrifié quoique plus difficilement que les autres verres. Les verres à base de soude sont bien plus sujets à se dévitrifier que les verres à base de potasse.

Digitized by Google

lenteur, qu'il réchauffe à plusieurs reprises le tube de verre, la masse se dévitrifie. En vain essayerait-il alors de souffler une boule : le verre n'est plus assez mou ; la matière est devenue rugueuse, demi-transparente, et infusible à la flamme ordinaire de la lampe d'émailleur.

D'après ces données, on concoit combien il importe de choisir avec soin les verres destinés à fournir des masses volumineuses, celles, par exemple, qu'on destine à la fabrication des lentilles pour les grands instruments d'optique. On ne réussit guère qu'avec le verre à base de plomb et de potasse, et celui à base de potasse et de chaux, qui peuvent, sans se dévitrifier, supporter un refroidissement très-lent. Aussi ces deux sortes de verres, qui constituent le flint-glass et le crown-glass, sont-ils employés exclusivement à la fabrication des objectifs pour les lunettes astronomiques. On essaye depuis quelque temps pour ces applications les verres ou cristaux à base d'oxyde de zinc et les borosilicates.

Sous un certain point de vue, la dévitrification a paru offrir un véritable intérêt : si l'on parvenait à bien régulariser cette préparation, on pourrait remplacer la porcelaine, dans plusieurs de ses usages, par le verre dévitrifié. Ainsi, on fournirait aux laboratoires de chimie des tubes, des cornues, des ballons, des capsules qui résistent au feu, aux acides, et s'obtiennent d'une seule pièce, sous des formes variées que le moulage de la porcelaine réalise difficilement.

Darcet a fabriqué avec le verre à bouteilles dévitrifié des camées, des carreaux d'appartement, des porphyres, des mortiers très-durs et des pierres colorées pour la mosaïque. On a depuis essayé cette fabrication en grand ; mais on n'a pu encore obtenir des résultats constants assez économiques.

4. Verre soluble.

Le verre soluble longtemps inconnu, quoiqu'il se produisît dans certains mélanges, laissa, jusque dans ces derniers temps, beaucoup d'accidents inexpliqués. C'est un silicate simple à base de potasse ou de soude, complétement soluble dans l'eau bouillante, plus ou moins attaquable à l'eau froide, et très-hygroscopique. Le fait suivant démontre les inconvénients qui parfois résultèrent de sa formation accidentelle.

En 1780, on fit en France des verres de Bohême, dont le pro-

Digitized by Google

cédé était récemment importé, au moyen des deux recettes suivantes :

EN CHAMPAGNE.		DANS LES VOSGES.	
Silice	100	Silice	100
Potasse	100	Potasse	100
		Chaux	100

Le verre des Vosges fut inaltérable à l'air, tandis que celui de la Champagne manquait de limpidité, de brillant et de solidité ; il attirait l'humidité de l'air au point que, dans les magasins, le fond des verres à boire se remplissait d'une solution de carbonate de potasse. Ce fait, rapporté par Bosc d'Antic, prouve la nécessité de la chaux ou de l'oxyde de plomb pour la fabrication des verres qui doivent résister à l'eau comme à l'air humide. 1 équivalent de potasse forme des verres solubles avec 1, 2, 3, 4 et 5 équivalents de silice (ou acide silicique); mais plus la proportion de potasse est grande, plus le verre est soluble : 2 équivalents de potasse pour 1 de silice donnent un verre tellement soluble qu'il est déliquescent.

Le verre soluble, fabriqué pour l'objet spécial que Fusch se proposa (son application sur les bois ou les tissus qu'on veut rendre ininflammables), était composé de 7 équivalents de silice pour 3 de potasse :

7 équivalents de silice	= 3966,9	ou	69
3 » de potasse	= 1770		31
	5736,9		100

Nous avons dit plus haut (p. 597) comment on obtient le verre soluble : sa solution reposée, puis décantée pourrait être employée pour rendre les étoffes ininflammables, mais son hygroscopicité et sa réaction alcaline altèrent ces tissus et la plupart des couleurs.

On peut aussi préparer les silicates de potasse et de soude solubles en traitant par ces alcalis en solutions bouillantes certaines variétés de sables naturels très-fins et facilement attaquables ou le résidu siliceux qui provient des argiles traitées par l'acide sulfurique dans la *fabrication du sulfate d'alumine* (*voy.* plus haut, p. 319).

La potasse employée de préférence pour les applications du silicate aux matériaux de construction doit être préalablement épurée des sulfates et chlorures au moyen de la dissolution à courte eau (*voy.* l'*épuration des potasses;* et à la fin de ce

Digitized by Google

chapitre, *applications des silicates et des verreries diverses*). La solution de silice ainsi obtenue, rapprochée à siccité, étendue à 30°, puis déposée et soutirée au clair, contient jusqu'à 0,2 de silice. Il faudrait calciner le produit avant de le redissoudre, si on voulait obtenir incolore la solution à 30°.

Verre de Bohême. — Les analyses faites par MM. Dumas et Péligot des verres rapportés par Brongniart, et qui ont servi de base aux prix proposés pour l'introduction en France des verres façon Bohême, ont donné la composition moyenne suivante :

Silice	76	correspondant au dosage.	Quartz	100
Potasse	15		Carb. de potasse.	30
Chaux	8		Chaux	10
Alumine	1	(provenant des creusets).		

L'un des mélanges usités pour la belle gobeleterie de Bohême contenait les doses suivantes :

Quartz *étonné* et broyé	100
Carbonate de potasse épuré	60
Chaux vive en poudre	20
Azotate de potasse	1 à 2
Arsenic (acide arsénieux)	0,25 à 0,50

Il paraît que, dans quelques verreries d'Allemagne, on emploie le silicate de chaux (*wollastonite*) pour la fabrication du verre dit de Bohême (*).

Le sulfate de soude sert de fondant pour les verres à vitres

(*) Voici deux autres dosages : le 1er cité par M. Regnault, le 2e communiqué à M. Péligot dans une verrerie près de Gratzen en Bohême :

	1	2
Quartz pulvérisé	120	100
Carbonate de potasse	60	32
Chaux éteinte	25	17
Acide arsénieux	0,5	3
Bioxyde de manganèse	2	1
Azotate de potasse	2	
	209,5	153
Groisil		50 à 75

Les bonnes qualités du verre de Bohême dépendent de la forte dose de silice de la pureté des matières premières : très-beaux quartz hyalin et calcaire saccharoïde ; le bon marché tient au bas prix du combustible (au milieu des forêts de sapin) et de la main-d'œuvre, enfin au peu de frais généraux dans des établissements en quelque sorte campés. Le propriétaire (ordinairement le seigneur) les construit moyennant 40 à 50 000 fr. pour une verrerie de 2 fours, et assure à son fermier le combustible pour la durée du bail à un prix fixé d'avance.

Digitized by Google

fabriqués en Allemagne et en France (*voy.* plus loin, plusieurs dosages du verre à vitres).

Crown-glass. — C'est aussi un verre à base de potasse et de chaux. L'analyse suivante faite par M. Dumas sur un crown de fabrication allemande, trouvé très-bon par M. Cauchoix, opticien, montre que le rapport entre l'oxygène de l'acide silicique et l'oxygène des bases y est sensiblement :: 4 : 1 (*).

Acide silicique	62,8	= 32,6 oxygène de l'acide.
Alumine, oxyde de fer et de manganèse.	2,6 = 1,2 oxyg.	= 8,4 oxygène des bases.
Chaux	12,5 = 3,5 »	
Potasse	22,1 = 3,7 »	

Verre à vitres. — En général, le verre à vitres est composé de silice, de soude et de chaux. Dans le verre à vitres bien fait l'acide silicique contient environ 4 fois l'oxygène des bases. On peut d'ailleurs employer le sulfate de soude, et même une petite quantité de cendres dans les compositions du verre à vitres.

Dans la verrerie d'Escautpont, entre Condé et Valenciennes, on emploie le dosage suivant pour le verre à vitres (**) :

		Kil.
Silice	Sable de la carrière de Condé	50
	Quartz étonné et pulvérisé	50
Sulfate de soude		40
Chaux crue (carbonate de chaux)		30
Charbon de bois		2,50
Bioxyde de manganèse		1,50

(*) M. Bontemps de Choisy a donné le dosage suivant pour emplir un creuset à crown-glass :

Sable blanc	120k	Craie	15
Potasse	35	Acide arsén.	1
Soude (sel de)	20		191

La fusion s'effectue en chargeant par parties un creuset couvert; les brassages à 2 reprises avec un refroidissement intermédiaire et jusqu'à ce que le verre commence à s'épaissir, ont lieu comme pour les cristaux dits flint-glass (*voy.* plus loin).

(**) Le verre à vitres fabriqué a présenté une composition un peu variable dans plusieurs échantillons.

Silice	70	à	72
Soude	15		13
Chaux	13,4		13,6.
Alumine	1,5		0,5
Oxyde de fer	0,1		0,4
— de manganèse	traces.		0,5
	100		100

Digitized by Google

La fusion dure 16 heures et consomme 80 hectolitres de houille de Fresnes. Le travail emploie 25 hectolitres; 1 ouvrier habile, en 8 heures, fait 80 à 100 cylindres. Cette belle usine occupe 350 ouvriers; on y fabrique des bouteilles, des verres à vitres et des glaces.

100 parties de sulfate de soude fondent 200 parties de sable. En effet, 100 parties de carbonate de soude contiennent une quantité d'alcali qui est à celle du sulfate de la même base comme 3 est à 2. Les salins colorés par une matière organique, ne marquant que 33, 35 ou 40°, fondent parfois autant de sable que les potasses incolores marquant 45°. Cela peut dépendre de la matière organique qui facilite la décomposition du sulfate de potasse contenu dans ces salins (*). Ces salins ne donnent pas de sel de verre qui est composé de sulfate de potasse, de chlorure de potassium et d'une quantité minime de sulfate de chaux. Cela peut tenir encore à la présence de la matière organique : car, en ajoutant une petite quantité de charbon à des compositions renfermant des potasses exemptes de matière organique, on empêche la formation du sel de verre.

Les cendres de bois, complétement lessivées, sont fusibles sans aucune addition; dans un four chauffant bien, elles peuvent même dissoudre du sable. Cela tient à ce que ces cendres contiennent, en général, du silicate de potasse et de chaux, plus du carbonate de chaux et du carbonate de potasse.

Le verre à vitres contient toujours, outre la soude et la chaux, de l'alumine provenant du sable, des creusets et du sel de soude employé. L'alumine qui se trouve dans le verre exerce une influence marquée sur ses propriétés; quand sa proportion est notable, elle rend le verre plus dur, moins fusible et plus sujet à la dévitrification. Il faut donc éviter, dans le choix et le dosage des matières, tout ce qui tend à prolonger la fusion, car en outre on perd du combustible et on détériore les creusets.

L'état convenable de saturation du verre à vitres paraît se réaliser quand la silice contient 4 fois l'oxygène des bases réunies, pourvu que celles-ci ne renferment pas beaucoup d'alumine.

(*) Une très-petite dose de charbon (2 à 3 centièmes) facilite beaucoup la décomposition du sulfate de soude par la silice; mais il faut se garder d'employer un excès de carbone, qui colorerait en jaune fauve, en rouge, en brun ou en noir le verre obtenu.

Digitized by Google

Verre à glaces. — Les silicates de soude, de chaux et d'alumine entrent toujours dans la composition de ce verre; cependant il serait à désirer que les cours commerciaux permissent de remplacer en partie la soude par la potasse (*), car les glaces pourraient être ainsi débarrassées de la nuance verdâtre ou bleuâtre qu'elles offrent toujours, et il n'y aurait plus d'inconvénients à augmenter la dose de la chaux, que l'on emploie en faible quantité pour éviter la dévitrification. Voici l'analyse d'un verre à glaces :

Acide silicique	75,90		= 39,4 oxygène de l'acide.
Alumine.....	2,80 = 1,3	= 6,7 oxygène des bases.	
Chaux	3,80 = 1,0		
Soude.....	17,50 = 4,4		

Cette composition diffère de celle du verre à vitres par les proportions. En effet, dans ce dernier, pour 2 équivalents de soude, il y a au moins 1 équivalent de chaux; dans le verre à glaces, au contraire, pour 2 équivalents de soude, on ne trouve que $\frac{1}{2}$ de chaux. Dans le verre à vitres, en réunissant l'alumine et la chaux, l'oxygène de ces bases dépasse toujours l'oxygène de la soude; tandis que dans le verre à glaces l'oxygène de la chaux et de l'alumine représente à peine la moitié de celui de la soude. Le verre à glaces est donc plus fusible, plus altérable et moins dur que le verre à vitres; mais il est moins fragile et moins susceptible de se dévitrifier.

La soude détruit les creusets plus promptement que la potasse dans la fusion des mélanges des verreries. La cause de ce phénomène tient surtout à ce que ceux qui les premiers firent usage de la soude, ne lui croyant pas une action plus énergique que celle de la potasse, en consommaient une quantité aussi grande. Or comme, à pureté égale, la capacité de saturation de la soude est plus grande (dans le rapport de 32 à 48) que celle de la potasse (**), la soude étant d'ailleurs moins volatile, la quantité restant en excès doit attaquer les creusets : 100 parties de potasse de 58 à 60° fondent 200 parties de sable, tandis que la même quantité de el de soude, à 75°, en fond au moins 300 parties.

(*) *Voy.* plus haut.

(**) Cette cause avait également trompé les blanchisseurs, qui substituèrent la soude *artificielle* aux potasses; elle explique le bénéfice énorme que firent les fabricants de *potasse factice* (*voy.* plus haut). En Allemagne on peut employer la potasse pour la fabrication des glaces, car les forêts de la Bohême sont encore exploitées pour la potasse extraite de leurs cendres.

Digitized by Google

Glaces blanches; voici deux compositions :

Sable	45,27	300
Calcaire	6,47	45
Sel de soude	15,71	100
Calcin	32,23	300
Manganèse (bioxyde)	0,13	
Arsenic (acide arsénieux)	0,08	

Glaces au sulfate :

Sable blanc	300 kil.
Sulfate de soude (raffiné)	130
Calcaire	60
Sulfate de baryte	10
Charbon	4
Arsenic	2

Cette composition a donné un beau produit.

Composition qui a donné dans cinq ou six essais en grand un beau verre blanc chez M. Deviolaine de Prémontré.

Sable	560
Sel de soude	200
Borax	20
Oxyde de zinc	20
Calcin	400

La composition actuelle du verre à glaces dans la grande fabrique de Saint-Gobain peut être représentée par l'équivalent de silicate de soude et l'équivalent de silicate de chaux ou silice 73 + soude 11,5 + chaux 15,5 = 100. Lorsqu'on emploie le sulfate de soude, le dosage équivaut à : sable 300, sulfate de soude 160, carbonate de chaux 112, groisil 200 à 300. Il importe beaucoup que ces matières soient exemptes d'oxyde ferrugineux (*).

Le minium, le borax, le blanc de zinc, le sulfate de baryte, la chaux fluatée employés dans des proportions convenables peuvent donner de belles qualités aux composés vitreux pour glaces (**).

Verre à bouteilles. — La composition de ce verre est très-

(*) Si le sable n'est pur sous ce rapport, on peut le laver avec l'acide chlorhydrique faible; le sulfate de soude peut être raffiné par voie de dissolution, soutirage, précipitation à chaud et dessiccation.

(**) On a fabriqué expérimentalement à Saint-Gobain une glace en employant un mélange de sable, chaux éteinte et carbonate de baryte qui donna un composé bien fusible, tandis que chacun des deux silicates isolément eût été infusible dans de semblables conditions; la glace obtenue, très-dense et très-belle, contenait en centièmes : silice 0,465 + baryte 0,472 + chaux 0,063.

Digitized by Google

variable quant aux proportions des matières qui le constituent; mais celles-ci offrent peu de différences quant à leur nature. On y rencontre toujours la silice, l'alumine, l'oxyde de fer, l'oxyde de manganèse en faibles proportions, la chaux, la potasse et la soude, ou seulement une de ces deux dernières bases.

COMPOSITION D'UN VERRE A BOUTEILLES DE LA FABRIQUE DE SÈVRES.

Acide silicique....	53,55		= 26,7 oxygène de l'acide.
Alumine.....	6,04 = 2,8	= 4,5	= 13,6 oxygène des bases.
Peroxyde de fer ..	5,74 = 1,7		
Chaux	29,22 = 8,2	= 9,1	
Potasse.....	5,48 = 0,9		
	100,00		

La composition de ce verre est bien définie, puisque la silice (ou l'acide silicique) contient 2 fois plus d'oxygène que les bases, et que parmi celles-ci l'alumine et l'oxyde de fer contiennent moitié moins d'oxygène que la chaux et la potasse réunies.

ANALYSE D'UN AUTRE VERRE A BOUTEILLES.

Acide silicique....	45,6		= 23,56 oxygène de l'acide.
Alumine.....	14,0 = 6,58	= 8,50	= 17,44 oxygène des bases.
Peroxyde de fer...	6,2 = 1,92		
Chaux.....	28,1 = 7,64	= 8,64	
Potasse.....	6,1 = 1,00		
	100,0		

Au lieu du rapport de 1 à 2 entre l'oxygène des bases insolubles et celui des bases alcalines dans la première composition, on a le rapport de 1 à 1 dans la dernière. Ces différences permettent de supposer qu'il peut en exister de plus grandes encore. Ce dernier verre se dévitrifie plus facilement que le premier.

La vase de mer des côtes de Dunkerque est employée dans la composition du verre à bouteilles par plusieurs verreries des environs de Valenciennes.

Cette vase, molle comme l'argile, est d'un brun bleuâtre; elle jaunit d'abord à sa superficie, puis graduellement dans toute son épaisseur, lorsqu'elle se dessèche. Elle renferme du sable en grains enveloppés d'une incrustation calcaire, quelques débris de coquilles et répand une odeur de marée. Desséchée, elle contient :

Acide silicique.....	44,25	100,00
Alumine.....	13,82	
Carbonate de chaux.....	36,28	
Peroxyde de fer.....	0,63	
Chlorure de sodium et sulfate de soude.	2,25	
Matière organique azotée contenant du soufre.....	1,86	
Trace d'iode et perte.....	0,91	

Digitized by Google

Il y a, outre ces matières, une quantité d'eau qui varie de 6 à 12 pour 100. Cette composition se rapproche de celle d'un verre à bouteilles; mais la dose des bases alcalines y étant plus faible, elle n'est pas vitrifiable sans une addition de ces fondants.

Cristal. — Il est composé de silice, de potasse et d'oxyde de plomb dans des rapports variables, selon que le four est chauffé au bois ou à la houille. Dans ce dernier cas, la proportion de l'oxyde de plomb est augmentée; l'acide borique et l'oxyde de zinc en font quelquefois partie.

ANALYSE DU CRISTAL.

Acide silicique....	58,0		= 29,00 oxygène de l'acide.
Chaux.....	2,6 = 0,72		
Oxyde de plomb..	32,5 = 2,25	}	= 4,47 oxygène des bases.
Potasse.....	8,9 = 1,50		
	102,0		

CRISTAL DE VONÈCHE FAIT A LA HOUILLE, ANALYSÉ PAR M. BERTHIER.

Acide silicique.....	61,0		= 31,7 oxygène de l'acide.
Oxyde de plomb...	33,0 = 2,3	}	= 3,3 oxygène des bases.
Potasse.....	6,0 = 1,0		

On voit par ces deux compositions que la saturation du cristal varie et que l'oxygène des bases peut être à celui de l'acide dans le rapport de 1 : 7 ou de 1 : 9.

Flint-glass. — Sa composition diffère de celle du cristal ordinaire par l'état de saturation des composants et par les rapports entre le silicate de plomb et le silicate de potasse. Voici la composition du flint-glass de Guinand :

Acide silicique.....	42,5	
Alumine.....	1,8	
Oxyde de plomb.....	43,5	100,00
Chaux.....	0,5	
Potasse.....	11,7	

Composition pour *demi-cristal* communiquée par un fabricant de Hollande.

Sable.....	300 kilogr.
Sel de soude à 90°.....	90
Calcaire.....	60
Calcin.....	400 à 500
Manganèse.....	1
Cobalt.....	0k,004 gramme.

Pour cristal du même manufacturier :

Sable.....	300 kilogr.
Carbonate de potasse.....	60
Minium.....	180
Salpêtre raffiné.....	30
Manganèse.....	0,06
Calcin.....	600

Digitized by Google

Les pots contenaient de 500 à 600 kilogr. de matières.

Ce fabricant emploie aussi le sulfate de baryte. Au lieu de 60 kilogr. de calcaire ou de 50 kilogr. de chaux (*) il met 80 kilogr. de sulfate de baryte : il avance ainsi ses fontes de 2 heures (**). La composition usuelle pour cristal en France est : 3 sable, 2 minium, 1 potasse.

Vitrification de la baryte. — Dans deux verreries à bouteilles des environs de Valenciennes on faisait usage d'une substance qu'un Belge vendait sous le nom de *spath*, et dont on ne connaissait pas la nature. MM. Pelouze et Baudrimont ont fait voir que c'était le *spath pesant*, ou sulfate de baryte naturel.

Les verriers ont reconnu que le sulfate de baryte a du *fondant* (***). Le verre dans lequel entre cette matière est plus dense, plus homogène, plus fusible, et se travaille plus facilement.

Dans la proportion de 1 équivalent de silicate de baryte pour 3 de silicate de soude, ce mélange se vitrifie aisément. Le verre qui en résulte se travaille avec autant de facilité que le verre plombifère dont il a presque l'éclat. Il est probable que les verriers pourraient faire entrer dans leurs compositions, pour son équivalent en baryte, le sulfate très-fin ; ils y trouveraient surtout l'avantage d'obtenir des qualités commerciales plus belles.

Lorsque pour la fabrication du verre, on emploie du calcaire dans la composition, il est difficile, malgré les soins apportés au nettoyage de ce carbonate, d'obtenir toujours la même teinte. Si on en faisait chaque jour dans une verrerie l'analyse, on verrait qu'il présente des différences sensibles qui influent sur les fontes, la transparence et la teinte du verre.

(*) Les verriers trouveraient sans doute un grand avantage à remplacer le sulfate de baryte naturel par du carbonate de baryte artificiel.

(**) La qualité du calcaire varie beaucoup suivant les qualités ; il vaut mieux, souvent, employer la chaux éteinte, qui donne un verre plus transparent, moins brouillé.

(***) Les verriers donnent la qualification de *fondant* à tout ce qui, dans la vitrification, peut servir à dissoudre du sable. On peut être étonné de leur entendre dire qu'un sable a plus de fondant qu'un autre ; mais leurs observations sont précises sur les doses d'alcali et de sable qui se vitrifient ensemble. Cela s'explique facilement en faisant attention que la durée de la fonte des matières vitrifiables indique, sous le rapport de l'économie, la fusibilité de ces matières ; l'action des alcalis est d'autant plus rapide et leur déperdition d'autant moindre, que la surface du sable est plus étendue ; le sable le plus fin qui, sous un poids donné, présente plus de surface, est donc celui qui a le plus de *fondant*. Certains sables contenant du carbonate de chaux, on comprend que leur fusibilité s'en accroisse d'autant.

Digitized by Google

Le sulfate de baryte naturel présente aussi d'un jour à l'autre des différences notables. Il y aurait un avantage très-grand pour les fabricants à se servir de matières premières d'une qualité constante, invariable, titrées comme le sel de soude. Le carbonate de baryte artificiel, obtenu par précipitation chimique en farine impalpable, malgré son prix plus élevé que celui du calcaire ou du sulfate de baryte naturel, serait probablement d'un emploi économique pour les fabricants, le verre qu'ils obtiendraient étant d'une qualité supérieure et d'une fonte plus facile (*).

Relativement à leur éclat, les verres ont été ainsi classés par MM. Baudrimont et Pelouze, en allant du plus au moins : verres à base d'oxyde de plomb, de baryte, de potasse, de soude. Il est à remarquer que cet éclat est en rapport avec les poids des équivalents basiques qui entrent dans la composition du verre, avec sa densité, sa fusibilité et sa puissance réfractive.

La composition du verre influe sur sa densité : les verres à base d'oxyde de plomb sont les plus lourds; les verres alcalins calcaires sont les plus légers; le verre à bouteilles offre un poids spécifique intermédiaire.

Voici les résultats de quelques essais de densité, l'eau pesant 1 :

Flint-glass.....	2,3 à 3,6	Glaces de Cherbourg.....	2,506
Cristal.....	2,9 à 3,255	Glaces de Saint-Gobain.....	2,488
Verre à bouteilles.....	2,732	Crown-glass.....	2,487
Verre à vitres.....	2,642	Verre de Bohême.....	2,396

La densité du flint-glass et du cristal donne des indices sur leur composition; mais on ne pourrait déduire la composition des autres verres de leur densité, les différences étant trop faibles relativement à leurs principes constituants.

5. Réactions entre les matières des compositions vitrifiables.

Les réactions qui se passent dans le creuset sont faciles à expliquer. En effet, si l'on a mélangé ensemble de la silice, du carbonate de soude et du carbonate de chaux, la silice s'empare de

(*) En date du 21 février 1857, M. Valerio a pris un brevet pour l'extraction du soufre du sulfate de baryte, et la transformation de ce sulfate en carbonate de baryte. Si la pratique confirme ses prévisions, le commerce pourra obtenir des carbonates de baryte artificiels à des prix très-réduits.

Digitized by Google

la soude et de la chaux, forme des silicates de ces deux bases, et l'acide carbonique se dégage. Si l'on avait mêlé de la silice avec du carbonate de potasse et du minium, ce dernier reviendrait à l'état de protoxyde en s'unissant à l'acide silicique, qui se combine aussi avec la potasse, formant des silicates de potasse et d'oxyde de plomb. Il en résulte donc un dégagement d'oxygène et d'acide carbonique. Ces gaz, qui accompagnent toujours la production du verre et du cristal, expliquent la présence si fréquente des *bulles* dans les masses vitreuses. On peut chasser ces bulles en portant la température assez haut pour que le verre devienne bien fluide. Mais comme la potasse et la soude commencent à se volatiliser par cette chaleur intense, il faut introduire dans les compositions plus de potasse et de soude que le verre n'en doit conserver définitivement.

Une température très-élevée est encore nécessaire toutes les fois que l'on emploie des alcalis impurs. La présence des chlorures et surtout celle des sulfates qui fondent en partie sans se mêler au verre, occasionnerait dans celui-ci une foule de *nodules* ou *nœuds* blancs et opaques disséminés dans sa masse. A l'aide de la fluidité qu'une haute température détermine, ces deux matières, spécifiquement moins pesantes que le verre, viennent nager à la surface du bain d'où on les enlève avec une poche; la plus grande partie des chlorures se volatilisent (*).

Les *alcalis*, en se volatilisant, produisent bientôt au-dessus des creusets la vitrification superficielle des briques de la voûte du fourneau; de là, des gouttes d'un verre coloré (*larmes*) qui tombent quelquefois dans le creuset. D'autres accidents de fabrication, les *filandres* et les *cordes*, se présentent plus souvent : quand la densité de la matière vitreuse n'est pas uniforme, le verre soufflé présente çà et là ces *stries* nommées *filandres*, qui dévient les rayons lumineux. Les *cordes* sont les stries superficielles et protubérantes qui se produisent quand on souffle le verre trop froid.

On emploie dans les compositions du verre des substances assez variées. On peut remplacer les carbonates alcalins par les sulfates des mêmes bases, et quelquefois se servir de sables argileux et ferrugineux. Pour le verre à bouteilles, la présence de

(*) Depuis que les sels de soude sont livrés au commerce à bas prix et plus purs, il se produit moins de sels ou de fiel de verre dans la fabrication des verreries blanches.

Digitized by Google

l'alumine est même indispensable. On trouve des verres contenant de la magnésie qui provient du sable employé. Les soudes brutes, les potasses brutes, les cendres elles-mêmes peuvent être substituées aux carbonates purs; enfin on a proposé d'appliquer à la fabrication du verre le feldspath, dont la vitrification est facile, et les laves volcaniques.

Larmes bataviques. — Lorsqu'on expose le verre fondu à un refroidissement brusque, il devient très-cassant; lorsque, au contraire, on le soumet à un refroidissement très-gradué, il devient capable de résister, sans se rompre, à des chocs assez forts, ainsi qu'à des variations de température assez brusques. On a comparé ces phénomènes à la trempe de l'acier.

Que l'on prenne, en effet, au bout d'une canne, du verre fondu et qu'on le laisse tomber goutte à goutte dans de l'eau froide, chaque goutte se solidifiera subitement dans l'eau et gardera la forme d'une larme, la petite masse détachée de la canne ayant filé pendant un instant avant de s'en détacher. La surface du verre est plus dure qu'à l'ordinaire, et dès que l'on vient à casser la queue de cette larme, la masse se brise en éclats avec une légère détonation; ces petites vitrifications sont connues sous le nom de *larmes bataviques*. On explique le phénomène qui les produit en supposant que, par l'immersion dans l'eau froide, la superficie du verre s'est subitement solidifiée, les parties centrales étant encore rouges et, par conséquent, très-dilatées. Quand ensuite ces dernières parties refroidies se sont solidifiées, elles ont dû, par des points d'adhérence avec la surface, occuper un volume plus grand que celui qui convient à la température à laquelle elles se trouvent; les molécules centrales, plus écartées qu'à l'ordinaire, exercent donc sur l'enveloppe une très-forte traction. Dès qu'une portion de l'enveloppe se trouve rompue, les particules qu'elle retenait, vivement contractées, se brisent à l'instant, ébranlent toutes les autres et déterminent alors, simultanément, une foule de points de rupture : tous les fragments précipités avec force chassent l'air devant eux; les dilatations et contractions brusques que ce fluide éprouvent produisent alors la détonation.

Fioles philosophiques. — Cette sorte de vase ou tube renflé à parois épaisses a été soufflé (souvent pour essayer le verre d'un creuset) et refroidi brusquement; il doit donc participer des propriétés du verre dit larmes bataviques : aussi comprend-on que lorsqu'on laisse tomber une bille dans cette fiole, le petit

Digitized by Google

choc qui en résulte suffise pour déterminer la rupture et une sorte de pulvérisation du vase.

Des phénomènes analogues ont lieu dans les vases de verre un peu épais livrés mal recuits au commerce : il arrive souvent que ces verres éclatent tout à coup sans cause apparente. On conçoit que plus les verres sont épais, et plus il y a de chances de production des effets de ce genre.

Recuit du verre. — Le recuit a pour but d'éviter les accidents précités; il consiste à soumettre le verre, dès qu'il est solidifié dans l'air, à un refroidissement très-lent. On le place, à cet effet, dans des fours spéciaux chauffés au rouge brun, et qu'on abandonne à un refroidissement prolongé après avoir fermé toutes leurs issues. Quelquefois le recuit a lieu dans de longues galeries, où l'on place des caisses de tôle liées les unes aux autres par des crochets et rendues mobiles à l'aide de galets roulant sur un chemin de fer. La galerie est chauffée vers une de ses extrémités. Pendant le trajet, les caisses de tôle et le verre qu'elles contiennent éprouvent un refroidissement qu'on ralentit à volonté, en prolongeant le séjour des caisses dans la galerie. Cette disposition est la meilleure. En effet, une partie du four est chauffée constamment et le service est continu, méthodique et très-facile, puisque, d'un côté, on retire le verre recuit, et que, de l'autre, on enfourne à mesure le verre à recuire qui ne se refroidit que par son éloignement graduel des parties les plus chaudes. Le chauffage des galeries peut se faire au moyen de la flamme perdue des fours à fusion.

Le recuit du verre dans les fabriques est parfois insuffisant. On opère dans les laboratoires un deuxième recuit fort simple, mais qui serait trop coûteux en grand. Il consiste à placer les vases de verre dans une bassine, en ayant soin de les séparer par un peu de foin et de paille. On remplit d'eau les vases et la bassine, et l'on porte le liquide à l'ébullition; on laisse ensuite le tout refroidir lentement. Les vases, bien plus régulièrement refroidis que dans l'air des galeries, résistent mieux encore aux effets des changements brusques de température.

6. Découpage du verre.

On coupe très-facilement le verre, avant qu'il ait été recuit, en lui faisant éprouver un changement de température brusque : à l'instant même une fente très-nette se détermine sur le point

Digitized by Google

échauffé ou refroidi brusquement. Les verriers mettent à profit cette propriété soit pour détacher de la canne les verres qu'ils façonnent, soit pour couper ceux-ci en divers sens. Mais, lorsque le verre a été recuit, on ne parvient plus aussi facilement à le fendre par ce moyen. Il faut, en général, avoir recours à un trait de lime pour déterminer la première rupture. Quand le verre a été entamé par la lime, qu'on le chauffe au moyen d'un fer rouge ou d'un charbon ardent et qu'on touche ensuite le point échauffé avec une gouttelette d'eau froide, la rupture s'opère subitement; la fente une fois commencée, il suffit pour la prolonger de chauffer le verre du côté où l'on veut la diriger, et à quelque distance du point où elle s'est arrêtée d'abord. La dilatation locale que le verre éprouve occasionne de proche en proche ce prolongement de la fente. Dans les laboratoires, où l'on a besoin de découper les vases de verre de diverses formes, on se sert, pour les chauffer, de petits cylindres formés avec de la poudre de charbon mise en pâte au moyen de l'eau gommée. Ces charbons brûlent lentement, mais, en soufflant sur le point enflammé, on rend la combustion assez vive, et la pointe se maintient conique pendant la durée de l'opération. On arrive au même résultat en se servant, comme Lebaillif l'a indiqué, de petites baguettes en bois qu'on a fait bouillir dans une solution de nitrate de plomb; ces baguettes séchées brûlent assez vivement pour développer vers la pointe la haute température que l'on veut obtenir.

Ces moyens s'appliquent aux vases cylindriques ou sphériques; quant aux verres plats, ils se coupent sans difficulté au moyen du diamant solidement enchâssé dans une monture à tige. On doit produire, en les rayant ainsi, une fissure unie, une fente légère continuée sans interruption d'une extrémité à l'autre de la glace qu'on veut rompre; l'ouvrier adroit fait ensuite un petit effort sur une des extrémités de cette ligne, et la fente qu'il détermine se prolonge presque toujours jusqu'à l'autre bout.

Quand un diamant est façonné par un lapidaire, ses surfaces sont planes et les lignes suivant lesquelles elles se coupent, c'est-à-dire les arêtes, sont droites; mais, dans les diamants naturels, ceux que les vitriers emploient, les surfaces sont généralement courbes, en sorte que, par leurs intersections, elles forment des arêtes curvilignes. Si l'on place le diamant de telle sorte qu'une de ses arêtes soit tangente près de ses extrémités à la fissure qu'on veut produire, et si les deux surfaces adjacentes sont éga-

Digitized by Google

lement inclinées à la surface du verre, on aura satisfait aux conditions qui rendent l'opération facile. Quand le contact est convenablement établi, on entame la superficie du verre en appuyant dans toute l'étendue d'une ligne tracée suivant une règle en bois. On obtient ainsi une fissure dont les lèvres sont parallèles aux deux faces du diamant, qui exercent une pression égale de chaque côté; les portions contiguës de la surface tendent alors à se séparer; une fente peu profonde en résulte, limitée par l'élasticité des parties inférieures, et un léger effort suffit pour achever la rupture.

7. Propriétés chimiques du verre.

L'air ou l'oxygène secs, froids ou chauds, n'exercent aucune action sur les verres: il n'en est pas de même de l'air humide : les corps désoxygénants peuvent agir, à l'aide de la chaleur, sur les verres qui renferment des oxydes de fer ou de manganèse, et surtout de l'oxyde de plomb. Quand on chauffe des verres plombeux avec du charbon ou dans un courant d'hydrogène, ces verres éprouvent très-promptement une altération profonde; l'oxyde se réduit et le plomb métallique communique au verre une teinte noirâtre. Cet effet est si rapide que l'on ne peut travailler le cristal à la lampe d'émailleur sans le noircir, si l'on ne prend des précautions particulières. Le moyen qui réussit le mieux consiste à placer un peu de savon sur la mèche de la lampe : la flamme change alors d'aspect et ne noircit plus le cristal. La présence du savon diminue la capillarité de la mèche, modère l'ascension de l'huile et permet une combustion plus complète (*voy.* à la fin du 2e volume le *chauffage au gaz*).

L'eau n'agit pas sur tous les verres; mais il en est plusieurs qu'elle tend à décomposer en silicate alcalin soluble, et silicate terreux et alcalin insoluble. Les verres à vitres sont altérés de cette manière, surtout par l'eau bouillante. De son temps Scheele en avait fait la remarque : l'eau à laquelle on fait subir une ébullition prolongée, dans des vases en verre, devient alcaline et se trouble par la portion de silicate terreux et alcalin insoluble, résidu de son action, et qui, se détachant des parois du vase, reste en suspension dans le liquide. Cet effet est tellement prononcé sur le crown-glass, le verre à glace, et certains verres à vitres, qu'il suffit de les réduire en poudre fine et de les mettre en contact avec l'eau froide, pour qu'ils lui communiquent une

Digitized by Google

réaction alcaline. Ces verres sont presque toujours hygroscopiques au point de se recouvrir d'une couche d'eau ou de solution alcaline quand on les expose à l'air humide.

L'action hygroscopique explique certains phénomènes que l'on observe principalement sur les verres à base de chaux et de soude ou de potasse. On sait que les glaces polies se ternissent quelquefois à l'air; ce résultat tient au dépôt de fines gouttelettes d'eau; on l'observe également sur les verres des instruments d'optique. L'effet ne va pas plus loin si le verre contient les doses convenables de base terreuse; mais, s'il est trop alcalin, l'eau déposée attaque peu à peu la superficie et produit une décomposition partielle : dès lors le verre est terni, et il faut le polir de nouveau. Quelquefois l'aspect terne est peu sensible, quoique déjà l'altération soit profonde; mais il devient apparent dès qu'on essaye de chauffer le verre, dont la surface se détache en écailles très-minces et lamelleuses : il reste alors dépoli, rugueux et moins transparent.

Les verres de montre, les tubes de verre, les ballons, les cornues, les verres à pied, les verres polis des instruments d'optique longtemps exposés à l'air humide offrent souvent ce phénomène. Les tubes, dans cet état, ne peuvent être chauffés à la lampe sans perdre leur poli. Il paraît que les verres usés et polis sont encore plus exposés à cet effet que les verres ordinaires. On le comprend, car ils ont perdu leur couche superficielle brillante et dure, sorte de vernis vitreux plus compacte; on comprend aussi que ces verres réduits en poudre sont rapidement attaqués par l'eau qui alors en peut dissoudre des proportions très-notables.

Lorsque l'eau hygroscopique a pu attaquer le verre, les faibles changements de température en font éclater de très-petits fragments, qui laissent la superficie terne ou fendillée, et se soulèvent en écailles par le frottement. Cet effet se remarque surtout dans les vitres des écuries, qui, au bout de quelques années, se trouvent tellement altérées, qu'elles offrent les phénomènes de décomposition de la lumière que produisent les lames minces. Aussi sont-elles quelquefois remarquables par l'intensité des couleurs de l'iris qu'elles reflètent.

On conçoit que la potasse et la soude, en solution, puissent attaquer le verre plus facilement que l'eau seule. A la température rouge, non-seulement la potasse et la soude, mais les carbonates et les bases de la première section réagissent sur le verre de manière à constituer des verres plus basiques. Quand on se

Digitized by Google

sert de carbonate, l'acide carbonique est chassé; on peut ajouter que tous les oxydes non décomposables par la chaleur, chauffés avec le verre, s'y combinent et forment des verres transparents ou opaques, colorés ou incolores, plus ou moins attaquables que le verre employé. En général, quand on augmente beaucoup la dose de l'oxyde, on rend le verre soluble dans les acides; c'est ce qui a lieu dans l'analyse du verre quand on le traite par le carbonate de soude, le carbonate de baryte ou l'oxyde de plomb.

Les acides tendent à décomposer le verre en s'emparant des bases et mettant la silice à nu; toutefois, l'acide fluorhydrique doit être classé à part, son action étant toute spéciale et d'une énergie supérieure à celle des autres réactifs, tellement qu'il attaque tous les verres, et on le comprend, puisqu'il attaque même le quartz.

La plupart des verres à bouteilles qui résistent à l'action du vin sont attaqués par les acides azotique, chlorhydrique et sulfurique. Il se forme des sels de chaux, de fer, d'alumine et de l'alun quand on se sert d'acide sulfurique : ce dernier acide produit, dans l'intérieur des bouteilles, des mamelons cristallins qui peu à peu percent le vase, et la silice devenue libre se prend en gelée (*).

Les verres à base de plomb sont d'autant plus fusibles et plus attaquables qu'ils sont plus chargés d'oxyde de plomb. Le cristal dont le dosage est convenable résiste bien. Il en est de même des verres à vitres : trop alcalins, ils sont attaqués très-facilement; bien dosés, ils résistent. L'action des acides à chaud, sur les verres en poudre, offre un moyen facile d'essayer, sous ce rapport, la qualité de ces produits.

8. Gravure sur verre par l'acide fluorhydrique.

L'acide fluorhydrique agit sur le verre en formant, avec la silice, de l'eau et du fluorure de silicium; son action serait toujours prompte et complète si la formation d'une certaine quantité de fluorure double de silicium et de sodium (de potassium, d'aluminium, de calcium ou de plomb), peu soluble ou insoluble, ne diminuait le contact et, par conséquent, l'effet pro-

(*) Le verre à bouteilles, qui contient trop d'alumine, est parfois tellement attaquable par les acides, que le bitartrate de potasse contenu dans le vin y peut produire une altération sensible au bout de quelques jours.

Digitized by Google

duit. On tire parti de cette propriété pour graver sur le verre. L'acide s'emploie gazeux ou liquide.

Lorsqu'on veut graver sur verre au moyen de l'acide gazeux, on nettoie le verre, on le sèche, on le chauffe, et l'on verse un vernis fondu, en couche homogène, assez mou pour que le burin l'enlève sans l'écailler Ce vernis se compose, en général, de 1 partie de térébenthine pour 4 de cire. Quand le verre est froid, le vernis restant assez translucide pour permettre de calquer, on passe une pointe en suivant les traits du dessin que l'on veut reproduire et en entamant le vernis jusqu'au verre. Quand le dessin est tracé, on expose le verre à l'action de la vapeur fluorhydrique : à cet effet, on verse dans une caisse de plomb du fluorure de calcium en poudre et de l'acide sulfurique concentré; on met le vase au-dessus d'un feu très-doux et l'on pose sur son orifice le verre qu'il s'agit de graver. Quelques minutes après que le dégagement de la vapeur a commencé, l'opération est finie; on retire donc le verre, et l'on enlève le vernis en le fondant à la chaleur, puis l'essuyant avec un linge doux.

Si, au lieu d'exposer le verre à l'action de l'acide en vapeur, on le couvre avec de l'acide liquide faible, le même effet a lieu en peu d'instants. Dans ce cas, et pour des gravures délicates, on se sert d'un vernis gras de copal.

9. Des divers fours employés pour la fabrication du verre.

Les détails de la fabrication du verre seront mieux compris lorsque nous aurons décrit les principaux fours employés.

La planche XIII, fig. 1, 2, 3, représente un *four à vitres à la houille*, construit sur les plans de M. Dartigues.

Fig. 1. Élévation du corps du four pour montrer de face la disposition extérieure des ouvreaux.

Fig. 2. Coupe en AB (fig. 3).

Fig. 3. Coupe suivant la ligne CD (fig. 2).

Dans ce four à huit pots, on peut fondre et travailler en vingt-quatre heures 1500 à 1700 kilogr. de matière pour verre à vitres, en brûlant 1800 kilogr. d'une houille qui ne doit être ni trop *collante*, ni sujette à décrépiter au feu.

La figure 2 montre les principales dispositions de ce four; E, grille du foyer; E′, E′, portes pour le charger; D, cendrier; H, H, pots ou creusets; F, F, voûtes situées au-dessus des

Digitized by Google

arches; N, N, conduits par lesquels la fumée passe dans les arches *o*, *o*, *o*, *o*.

La figure 3, par une coupe horizontale en CD, indique les huit pots H, les huit ouvreaux *h*, la grille E, les quatre arches *o*, et leurs ouvertures antérieures *s*, avec les obturateurs pour régler le tirage.

Les figures 4 et 5 montrent un *four à vitres au bois*, d'après Dartigues.

La figure 5 représente le plan et la coupe au niveau du bord supérieur des pots; la figure 4, une coupe prise en travers d'un des pots. Les pots ou creusets A, A sont elliptiques, ce qui économise la place dans le four. En face de chaque ouvreau *d* se trouve un tréteau *bc* sur lequel se placent les ouvriers. A hauteur d'appui, et à la droite du maître ouvrier, est une auge carrée remplie d'eau et une fourchette en fer. Il place sa canne sur la fourchette et la rafraîchit au moyen de l'eau contenue dans la caisse, toutes les fois que cela est nécessaire. Sur le plancher et au-dessus de la caisse se trouve le *marbre*, *f*, ou plaque de fonte posée horizontalement; au-dessous et sur le premier plancher on a fixé un bloc en bois de hêtre *f'*, dans lequel on a creusé plusieurs cavités en demi-poires. Dans ce four, pour obtenir 1000 kilogr. de verre, on brûle 2000 kilogr. de bois tel qu'il vient de la forêt; on fait de trente à trente-quatre travaux en trente jours.

Fig. 6 et 7. Blocs de hêtre et creusets sur une plus grande échelle.

Fig. 8. *Four à étendre les vitres.*

Pour échauffer ce four, on charge le tisard AA par les deux bouts. Quand on veut étendre, on ne laisse qu'une petite ouverture du côté du four à étendre, par laquelle on met une bûche de temps à autre. La flamme du tisard se répand dans les deux parties du four par les ouvertures *e*, *e*, *e*.

On voit en G la trompe latérale par laquelle arrivent les cylindres de verre sur le lagre (sole où on les étend). Le travail se fait au moyen d'une porte en H, par laquelle on pousse sous la cloison *gg* les vitres étendues dans la deuxième partie C du four à recuire; on les redresse en les appliquant sur des barres de fer placées en *dd*.

Fig. 9. Canne à souffler le verre. C'est un tube creux en fer, épais, dont le diamètre intérieur est de 2 millimètres; il est enveloppé en *ab* d'un cylindre de bois qui rend cet outil plus maniable et moins chaud à la main de l'ouvrier.

Digitized by Google

Fig. 10. A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, J′ (fig. 11), détails de la façon d'une vitre soufflée dans ses transformations successives.

Les figures 12 et 13 de la même planche montrent le *four à verre en tables* d'après Dartigues.

Fig. 12. Élévation du four disposé pour le travail : *a*, *a*, grands ouvreaux; *a′*, *a′*, petits ouvreaux.

Fig. 13. Coupe horizontale du même four prise au niveau des bords des creusets, *b*, *b*, creusets à section elliptique; *a*, *a*, *a′*, *a′*, grands et petits ouvreaux.

Les principales dispositions de ce four sont semblables à celles du four à vitres. Il en est de même de celles du four à étendre et recuire le verre en tables.

Fig. 14. A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, façons successives du verre graduellement accumulé au bout de la canne, puis soufflé, coupé en manchon, fendu, enfin étendu en tables. On voit que ce mode de façonner le verre en tables ne diffère de la façon du verre à vitres qu'en ce que la longueur de celles-ci correspond à la longueur du cylindre, tandis que la longueur du verre en tables est donnée par le développement du cylindre.

10. Verre à vitres.

On distingue deux sortes de verre à vitres : le *blanc* et le *demi-blanc*. Le premier convient à toutes les applications; le second sert aux objets qui peuvent avoir une faible épaisseur. On fabrique simultanément ces deux variétés, car les résidus de la fabrication du verre blanc, même le *picadit* (matière vitreuse écoulée autour de la base du creuset, salie par ses adhérences avec les briques du fourneau), peuvent être utilisées dans la fabrication du verre demi-blanc.

Ces deux qualités de verre renferment de la silice, de la soude (ou de la potasse contenant quelques centièmes de soude) et de la chaux. On y rencontre accidentellement de l'alumine, de l'oxyde de fer et de l'oxyde de manganèse.

Le verre à vitres blanc ou en tables est de toutes les sortes celui dont on fait la plus grande consommation, soit pour les vitres, soit pour la confection des cylindres employés à couvrir les vases, les pendules, etc. Il sert à encadrer les estampes, à garnir les portières des voitures, à faire les plateaux des machines électriques, etc.

Il importe beaucoup pour le succès de la fabrication du verre à

Digitized by Google

vitres blanc, aussi bien que pour celle des objets en gobeleterie, de choisir les matières exemptes d'oxyde de fer; de prendre du sable ou quartz blanc, du carbonate de chaux aussi pur que possible, enfin du sulfate de soude, de la soude ou de la potasse exempts de fer.

Plusieurs circonstances particulières tendent à développer beaucoup la consommation du verre à vitres et en tables, ce sont : 1° les progrès rapides de l'horticulture qui amènent une grande extension des serres chaudes et tempérées; 2° les expositions internationales, dont la première, fondée en Angleterre, a déterminé pour la construction du palais dit de Cristal l'emploi de plus de 100 000 mètres carrés de verres à vitres représentant une fabrication de 500 000 mètres carrés pour produire les cinq qualités distinctes entre lesquelles on pût trouver les 100 000 mètres du troisième choix destiné à cet usage; 3° enfin les devantures de boutiques et magasins dont la vitrerie s'accroît de jour en jour comme les dimensions de ces locaux de débit, en proportion de l'augmentation du commerce.

Préparation. — Dans ce verre, on peut remplacer la soude par la potasse en quantités équivalentes; les proportions de chaux changent d'après l'allure du fourneau. Voici une des nombreuses compositions qui donnent un verre de belle qualité (*voy.* aussi page 591) :

	Sable	100 parties.
	Craie	35 à 40
	Carbonate de soude sec	28 à 35 (*)
	Groisil (verre cassé)	60 à 180
Plus quelquefois	Bioxyde de manganèse (**)	0,25
	Et arsenic (acide arsénieux) (***)	0,20

(*) Ou 38 à 47 de sulfate de soude mêlé avec 2 à 3 de charbon en poudre.

(**) Le bioxyde de manganèse sert à transformer le protoxyde de fer donnant au verre une nuance verdâtre, en sesquioxyde qui ne laisse qu'une teinte jaunâtre à peine sensible; un très-léger excès de bioxyde de manganèse employé blanchit cette dernière teinte par la couleur complémentaire violette. On comprend que celle-ci paraîtrait dans le verre, pour peu que le bioxyde dominât.

(***) L'acide arsénieux agit en se volatilisant au travers de la matière en fusion, opérant ainsi une agitation favorable au mélange, qui devient alors plus homogène. On a quelquefois employé un procédé assez bizarre, appliqué d'abord en Bohême, pour effectuer une agitation dans la masse vitreuse et suppléer au brassage : il consiste à introduire au fond de la masse vitreuse en pleine liquéfaction un tubercule de pomme de terre fixée dans les dents d'une fourche en fer : la vapeur d'eau et les gaz qui se dégagent en abondance déterminent une vive agitation, et bientôt la pomme de terre carbonisée vient surnager et s'enlève aisément.

Digitized by Google

L'oxygène des bases dans ce verre est en général à l'oxygène de l'acide comme 1 est à 4.

Les deux compositions suivantes ont été indiquées par Bastenaire; la base alcaline s'y trouve en excès relativement à la chaux :

Pour 100 parties de sable blanc.

Potasse de bonne qualité.....	65	ou	Soude (à bas titre).....	80
Chaux éteinte à l'air.....	6		Carbonate de chaux.....	8
Calcin (fragments de verre blanc).	50		Groisil.....	110
Acide arsénieux.....	1		Oxyde de cobalt.....	0,1
Oxyde de manganèse (MnO^2)....	0,3		Oxyde de manganèse.....	0,2

Il paraît qu'il peut être avantageux de joindre le sel marin aux fondants ordinaires pour faciliter le mélange et par suite la fusion.

Gelhen introduisit en Allemagne le sulfate de soude pour remplacer le carbonate, et, depuis, ce sel a été adopté dans nos verreries. Le but qu'on doit se proposer en l'employant est de rendre, autant que possible, sa décomposition par la silice prompte et facile. On y parvient en ajoutant au mélange une quantité de charbon convenable pour décomposer l'acide sulfurique en formant des acides carbonique et sulfureux. Chaque équivalent de sulfate de soude sec exige donc 1 équivalent de charbon ou bien environ pour 72 de sulfate de soude, 6 de charbon; mais, de peur qu'un excès ne colore le verre en jaune ou même en rouge, on n'emploie que 5 de charbon. On prend, par exemple, pour avoir un beau verre à vitres un de ces dosages :

Sable.....	100 parties.	100
Sulfate de soude sec.....	44	58 à 75
Charbon en poudre....	4	$4\frac{1}{2}$ à $5\frac{1}{2}$
Chaux.....	6	13 à 15
Débris de verre.....	20 à 100	25 à 100

COMPOSITION OU MÉLANGE POUR VERRES A VITRES DE RIVE-DE-GIER.

Sable (carrière de Vezeaux).....	50 kilogr.	100 kilogr.
Quartz (cailloux étonnés (*) et broyés.	50	
Sulfate de soude.....		40
Carbonate de chaux en poudre.....		30
Charbon de bois pulvérisé.....		3,50 (ou coke 4,50)
Manganèse (de Romanèche).....		1,50
Groisil.....		quantité variable.

On consomme par four 100 hectolitres de houille, savoir :	pour fusion en..... 18 heures.	75
	pour le temps du travail.....	25

(*) Pour faciliter le broyage du quartz, on le chauffe au rouge, et on le jette brusquement dans l'eau froide (de là l'expression *étonner* les quartz ou cailloux). Ce changement rapide de température détermine de nombreuses fissures.

Digitized by Google

Le prix de la houille étant de 1 fr. l'hectolitre, représente 6 pour 100 de la valeur du verre à vitres fabriqué.

Ordinairement, l'activité d'un four qui allait d'abord en croissant, baisse au bout de quelques mois de service, par suite de l'altération des parois; il faut alors augmenter la dose des fondants.

Façon. — On façonne le verre à vitres de deux manières : l'une, longtemps pratiquée dans toutes les verreries, et qui est maintenant abandonnée en France, s'est conservée en Angleterre; l'autre, d'invention plus récente, est généralement en usage dans nos verreries.

D'après l'ancien procédé, l'ouvrier *cueille* au bout de la canne (préalablement échauffée et plongée un instant dans la portion fondue) une petite masse de verre qu'il maintient, en tournant continuellement la canne jusqu'à ce que la masse commence à se figer; il cueille alors une nouvelle dose de verre, et ainsi de suite, jusqu'à ce que le bout de l'instrument en soit suffisamment chargé. Dès qu'il a ainsi rassemblé la quantité de verre convenable, il présente le bout de la canne à un grand ouvreau pour ramollir le verre. Il souffle alors cette masse et en forme une sphère volumineuse qui, présentée de nouveau à l'ouvreau, s'y ramollit encore, et permet à l'ouvrier, en tournant toujours, d'aplatir le côté opposé au bout de la canne. Au milieu de la partie plate, il soude une autre canne et coupe le col du sphéroïde vers le bout de la première canne. Il fait alors dilater l'ouverture de ce col au moyen d'une planche qu'un aide introduit dans l'orifice et qu'il appuie contre ses parois, tandis que l'ouvrier fait tourner la pièce; il obtient de la sorte un cône tronqué semblable à une cloche. Il apporte la pièce à l'ouvreau et la chauffe assez pour la ramollir. La canne est alors placée horizontalement sur une barre de fer, et soumise à un mouvement de rotation très-rapide. En vertu de la force centrifuge, la cloche s'étend et s'aplatit de manière à donner une table de verre ronde et d'une épaisseur assez égale jusqu'à une certaine distance du centre.

Quand l'opération est terminée, l'ouvrier porte la feuille de verre, en ayant soin de tourner encore, sur une aire plate faite avec des cendres chaudes et placée très-près du fourneau de recuisson. Il y dépose la feuille horizontalement, et, au moyen d'un coup léger, il la détache de la canne; un aide la reprend avec une fourche et la pose dans le four à recuire, puis la relève dans une situation verticale.

Digitized by Google

Ces sortes de vitres ont au centre un *pontis* épais d'un effet désagréable. Si on les découpe, pour éliminer la protubérance, les vitres ne peuvent avoir de grandes dimensions, mais elles offrent un éclat qu'on ne retrouve pas dans les vitres obtenues par le procédé moderne; celles-ci, d'ailleurs, sont bien préférables sous d'autres rapports.

Procédé adopté en France. — Lorsque le verre est affiné et écrémé (*), on échauffe les cannes au petit ouvreau; l'aide prend la canne chauffée, la plonge dans le verre, en cueille une certaine quantité, la retire, la tourne afin d'empêcher que la matière fluide ne s'en sépare, puis reprend une plus grande quantité de matière et passe la canne garnie au souffleur. Celui-ci la pose par le bout sur une plaque en fonte en tournant toujours; il rassemble le verre près de l'extrémité, replonge la canne dans le creuset et cueille encore de nouvelle matière. Il place la masse de verre rouge, en continuant de la tourner, dans l'eau que contient une des fossettes creusées dans le bloc en bois (pl. XIII, fig. 6 et 7). Pendant cette rotation en sens divers, un aide verse un peu d'eau sur la partie du verre qui touche la canne afin de refroidir celle-ci et de rendre le verre plus adhérent.

La masse de verre refroidie est portée à l'ouvreau pour la réchauffer et ramollir l'extrémité. Lorsque l'ouvrier juge que le verre est assez mou, il le retire et recommence à le tourner dans l'eau, mais de manière à former un sphéroïde de la grosseur convenable; il retire alors la canne et lui fait décrire le mouvement d'un battant de cloche. En même temps il souffle dans la canne, surtout à chaque instant où elle se trouve à peu près verticale; le globe s'allonge ainsi et prend la forme d'un cylindre par les actions combinées du poids du verre et de l'action du soufflage. (*Voy.* la planche XIII et les détails successifs de la façon indiqués fig. 10, en A, B, C, D, E....)

(*) Une disposition nouvelle hâte et simplifie l'affinage et l'écumage : elle consiste à diviser le creuset en deux capacités A, B (fig. 15, pl. XIII) par un diaphragme vertical percé en bas; un double manchon A' B' surmonte le creuset et correspond à ses deux capacités. On verse par le manchon A' la composition frittée, dans la capacité qui retient les écumes, et l'ouvrier puise par le manchon B' dans la deuxième capacité, où le verre arrive affiné, tout prêt pour le travail : on gagne ainsi le temps de l'affinage ordinaire, c'est-à-dire 0,5 du temps total, par conséquent au moins 0,5 du combustible, 0,5 de l'usé des fours, des intérêts, des premiers frais de chauffage à vide, et de la plupart des frais généraux.

Digitized by Google

La pièce de verre ne doit jamais rester en repos tant qu'elle est encore molle, car elle se déprimerait inégalement.

Le souffleur porte la pièce à l'ouvreau, pour la ramollir, trois et même quatre fois, avant qu'elle ait acquis l'étendue nécessaire; dès lors il pose la canne sur un crochet portatif qu'un aide soutient, et introduit le cylindre dans le four (il chauffe l'extrémité fermée en tenant le doigt appliqué sur l'autre bout de la canne). L'air contenu dans le manchon se dilate, et la pression qu'il exerce sur l'extrémité ramollie suffit pour la crever. Dès que l'ouverture est faite, on tourne vivement la pièce de manière que l'ouverture s'agrandisse; le souffleur retire du fourneau ce cylindre percé en tournant la canne avec vitesse, et lui faisant faire le mouvement de battant de cloche. Par ce moyen, le trou déjà fait s'agrandit encore et le bout du cylindre présente enfin une ouverture circulaire égale à son diamètre.

Le verre se solidifie graduellement; à mesure qu'il devient plus froid et plus ferme, l'ouvrier ralentit les mouvements, et, dès que la matière est arrivée à une consistance qui lui permet de se soutenir sans déformation, il passe la pièce à un aide, qui la place sur un tréteau à deux appuis, prend avec un outil en fer une goutte d'eau qu'il pose sur le bout du cylindre près de la canne, et, par un coup du même outil sur le milieu de la canne, la pièce se détache avec une cassure plus ou moins égale (*).

On doit couper alors le cylindre du côté qui tenait à la canne, afin d'obtenir un manchon de la grandeur convenable. A cet effet, on cueille une grosse goutte de verre dans le creuset, on la pose à la distance indiquée par une règle; puis étirant cette goutte en un fil qu'on tourne autour du manchon, on détermine une dilatation brusque qui coupe net toute la circonférence du cylindre.

Il faut refendre ensuite le cylindre dans sa longueur : pour cette opération on le pose sur un tréteau à deux appuis; on trace avec une goutte d'eau une ligne droite dans le sens de l'axe

---

(*) Les cloches qui servent à recouvrir les pendules, etc., se font de la même manière; seulement on ne perce point le bout du cylindre, qu'on s'efforce, au contraire, de bomber très-régulièrement.

Les verres elliptiques se préparent comme les précédents; mais ils se terminent en les descendant entre deux planches dont les bords taillés en biseau offrent une ouverture graduellement rétrécie, après les avoir chauffés à l'ouvreau au point convenable pour les ramollir et faciliter le changement de forme.

Digitized by Google

du cylindre, et on passe un morceau de fer rougi sur la ligne tracée par l'eau, ce qui détermine sur-le-champ la fracture du cylindre dans toute sa longueur et très-uniformément. On porte le cylindre fendu au four à étendre, dans lequel on l'introduit avec précaution, à mesure qu'il s'échauffe; et, quand il est prêt à plier sur lui-même, l'ouvrier étendeur le porte vers le milieu du four sur la plaque à étendre.

Cette plaque, connue sous le nom de *lagre*, n'est autre chose qu'une feuille ordinaire de verre. C'est la première feuille de la fournée qu'on étale sur la sole, et qu'on saupoudre d'un peu de verre d'antimoine ou de plâtre. De temps en temps on jette de la chaux dans le foyer; celle-ci se trouve entraînée par le courant d'air et s'attache en partie à la superficie du lagre. Ces deux précautions suffisent pour que la nouvelle feuille ne s'attache point à la première, et que l'opération s'exécute avec facilité. Au bout de 12 à 24 heures de travail, il faut remplacer le lagre, car il se dévitrifie, durcit et rayerait les vitres que l'on fait glisser sur sa surface.

Ce cylindre étant arrivé sur la plaque et suffisamment ramolli, l'étendeur affaisse à droite et à gauche les deux côtés qui cèdent facilement (*). Au moyen d'un rabot en bois emmanché qu'on fait glisser à la surface du verre avec vitesse, on donne alors au carreau des faces planes. Le carreau de vitre ainsi terminé, on le pousse plus avant dans le four à recuire où il prend presque aussitôt assez de consistance en se refroidissant pour se soutenir sans s'affaisser dans la position verticale qu'on lui donne (*voy.* en *dd*, fig. 8, pl. XIII).

C'est aussi par ce dernier procédé qu'on façonne le *verre en tables* à base de potasse, ou verre de Bohême; il y a toutefois cette différence, que, dans le verre à vitres, le côté le plus long de la vitre se trouve suivant l'axe du manchon qui sert à le produire, tandis que, dans le verre en tables (pl. XIII, fig. 10), le plus long côté de la table provient du développement du cylindre lui-même.

(*) On obtient les vitres cannelées en soufflant le manchon dans un moule de bronze. Les cannelures imprimées par ce moule peuvent être conservées à l'étendage.

Digitized by Google

11. Verre de Bohême : crown-glass.

Le verre dit de Bohême, qui est un silicate de potasse dans lequel il entre d'assez faibles proportions de chaux et d'alumine, est remarquable par sa légèreté et par l'absence complète de coloration. Ces deux qualités le rendent propre à la fabrication des objets de gobeleterie. Il convient parfaitement à la fabrication des instruments d'optique pour achromatiser le flint-glass. La beauté de ce verre est telle que les anciens auteurs l'ont confondu avec le cristal dont il diffère beaucoup par son poids spécifique.

COMPOSITIONS DE VERRE DE BOHÊME QUI DONNENT DES VITRES ET DES GOBELETERIES DE BELLE QUALITÉ.

Quartz en poudre	100	110	120
Carbonate de potasse épuré (*)	60	64	66
Chaux	20	24	25
(*)			

La fusion et le travail de ce verre se font comme nous venons de le dire pour le verre à vitres.

Le verre de Bohême se fabrique à pots ouverts ; on ne peut donc le fondre à la houille. Quelque soin que l'on prenne, la fumée de ce combustible le colore toujours sensiblement et en détruit la belle limpidité. La fusion s'opère au bois résineux qui brûle complétement avec excès d'air sans jamais donner de fumée charbonneuse.

Ce verre est employé depuis longtemps pour les vitres de prix dans les grands hôtels, pour garnir les portières des carrosses, recouvrir les gravures, et en général pour tous les usages qui rendent indispensable une épaisseur de 4 à 6 millimètres sans coloration. Le cristal et le verre de Bohême peuvent être façonnés en tables épaisses sans que leur couleur devienne sensible.

On fabrique en Bohême un verre diaphane et très-durable avec la composition suivante : silice, 100 ; potasse épurée (**), 30 ; chaux vive, 15. MM. Maës et Clémandot rendent cette composition fusible dans nos fours, en y ajoutant quelques centièmes d'acide borique : ils obtiennent ainsi des boro-silicates constituant un verre de la plus belle qualité.

(*) Plus pour chacune : acide arsénieux 0,5, bioxyde de manganèse 2 ou azotate de potasse 2.

(**) Par le procédé de dissolution à courte eau indiqué précédemment.

Digitized by Google

Sous le nom de *crown-glass* (*verre en couronnes*) on désigne l'espèce de verre dont on façonnait, en Angleterre, des vitres circulaires par l'ancien procédé. On avait d'abord cru, dans les ateliers d'instruments d'optique, désigner par là un verre commun quelconque, dont la réunion avec le cristal, ou flint-glass, procurerait les objectifs achromatiques; mais une étude attentive a montré que, lorsqu'on veut lui donner des qualités convenables pour les besoins de l'optique, le crown-glass doit offrir une limpidité parfaite, et être assez peu coloré pour qu'une lentille très-épaisse ne présente pas de coloration notable. Il doit être exempt de stries, de bulles et de nébulosités laiteuses.

Il n'est pas toujours facile de réussir dans la fabrication du crown-glass. Pour l'obtenir incolore, on doit se servir de potasse et non de soude; quand même la soude donnerait un verre sans coloration, elle devrait être rejetée par suite de la facilité avec laquelle le verre à base de soude se dévitrifie, surtout dans les masses épaisses qui exigent un long recuit.

En évitant la qualité hygroscopique par une trop forte addition de chaux, on retombe dans l'inconvénient, grave aussi, d'une dévitrification facile. Le verre à base de potasse et de chaux soumis au *recuit* ou refroidissement prolongé qu'exigent les blocs épais destinés à produire les grandes lentilles, peut alors prendre un aspect laiteux qui provient d'un commencement de cristallisation dans la masse.

12. Verre à gobeleterie.

Ce verre peut être à base de soude ou de potasse; mais le dernier est généralement préférable en raison de sa teinte plus blanche et de sa diaphanéité complète. Du reste, le verre à gobeleterie ne diffère pas notablement du verre à vitres. Ainsi, pour tous les ustensiles de chimie, on refond simplement des rognures ou des groisils de verre à vitres. A la vérité, le verre se colore, mais cela n'offre pas d'inconvénients dans cette application.

Verre filé. — Quand le verre a été ramolli, on peut l'allonger et le filer très-rapidement, au moyen d'une roue sur laquelle le fil s'enroule. Si l'on étire un tube de verre creux, le trou se conserve, quelle que soit la finesse du fil. Un morceau de tube de thermomètre, étiré en fils par une roue ayant un mètre de circonférence et mue avec une vitesse de 500 tours par minute, s'est allongé jusqu'à 30 000 mètres; le fil obtenu était d'une finesse

Digitized by Google

extrême et offrait un diamètre intérieur à peine calculable. Ce fil était creux cependant, car, placé sous le récipient d'une machine pneumatique, un bout en dedans, l'autre en dehors, un fragment de 5 centimètres laissa passer le mercure en petits filets brillants lorsqu'on fit le vide.

Les fils très-fins provenant d'un petit parallélipipède de verre à vitres, coupé avec un diamant, présentent un grand éclat; vus au microscope, ils offrent une forme aplatie et quatre angles droits distincts. C'est sans doute à cette forme anguleuse et à leurs facettes qu'ils doivent l'éclat remarquable dont ils sont doués.

Les fils de verre sont assez souples pour être tissés à la manière du fil commun, et employés en ornements. MM. Dubus et Bonnel en ont tissé des étoffes : les verres jaunes orangés donnent ainsi des tissus brillants qui imitent la soie ou l'or; les verres blancs imitent l'argent. On comprend que la grande différence de densité qui existe entre le verre et l'air interposé dans ces tissus, détruise la transparence et multiplie l'éclat des surfaces au point de leur donner un brillant métallique.

Les vitres communes et les gobeleteries de qualités inférieures se préparent avec des compositions analogues, quant aux dosages, mais différentes par l'impureté des matières; elles offrent en général des produits vitreux à teinte verdâtre.

13. Verre à bouteilles.

Ce verre est formé, comme nous l'avons vu, de silice, potasse ou soude, alumine, chaux, oxydes de fer et de manganèse. Ces derniers oxydes colorent le verre qui doit aussi une partie de sa couleur au charbon. Comme la coloration du verre à bouteilles ne nuit pas à son débit, on peut le fabriquer à creusets ouverts, même en se servant de houille comme combustible.

Préparation. — On emploie dans la *composition* du verre à bouteilles peu de soude ou de potasse. Les matières premières de la fabrication sont des sables jaunes et ferrugineux, des résidus provenant du lessivage des soudes brutes du commerce, des cendres lessivées qu'on nomme *charrées*, des cendres neuves, des soudes de varechs et de l'argile commune calcaire. Les sables colorés sont même préférables aux sables blancs : l'oxyde de fer qu'ils contiennent, tout en augmentant la dose de fondant, donne la couleur verte due au protoxyde de fer. On en élimine

Digitized by Google

seulement les corps étrangers d'un volume notable, tels que les pyrites, les cailloux, etc. Dans ce but, on les fait sécher et on les passe au travers d'un tamis.

L'argile convenable pour la composition du verre à bouteilles est jaunâtre, marneuse : c'est la terre à four qui contient de l'alumine, de la silice, du carbonate de chaux, des oxydes de fer et de manganèse. Elle est peu liante, se réduit facilement en poudre quand elle est sèche, ce qui rend les mélanges plus faciles.

Les résidus du lessivage des soudes, ainsi que les cendres lessivées dites *charrées*, sont séchés, puis passés à la claie.

Les cendres neuves proviennent en général des foyers domestiques. On préfère celles qui résultent de la combustion du bois neuf ou du charbon de bois.

DOSAGE ORDINAIRE DU VERRE A BOUTEILLES.

Sable jaune	100 parties.
Soude de varechs	30 à 40
Charrées	160 à 170
Cendres neuves	30 à 40
Argile jaune	80 à 100
Groisil (calcin ou débris de verre)	100 à 145

La dose du groisil n'est pas déterminée; on l'augmente pour la première et la seconde fonte quand on se sert de creusets neufs (*). Si l'on emploie un sable trop argileux, il faut supprimer la marne et la remplacer par une addition de craie. On peut se servir de natron ou de soude brute pour remplacer le sulfate de potasse que fournit la soude de varechs; mais on a soin de joindre au mélange une certaine quantité de cendres neuves, afin qu'il y ait de la potasse dans le verre.

En employant la soude de varechs à plus haute dose, et supprimant la charrée, la dissolution du sable est plus tôt effectuée, les fontes sont plus rapides, mais le *fiel de verre* (provenant des sulfates et des chlorures) devient plus abondant.

PROPORTIONS A EMPLOYER DANS CE MÉLANGE.

Sable jaune	100 parties.
Soude brute de varechs	200
Cendres neuves	50
Groisil ou fragments de bouteilles	100

(*) Le groisil de verre à bouteilles rend le verre obtenu de ces mélanges plus fragile. On le supprime dans les dosages destinés à fabriquer des bouteilles très-résistantes à vins mousseux et eaux gazeuses.

Digitized by Google

Voici la composition employée dans une bonne verrerie à bouteilles, près de Lyon :

Sable du Rhône	100 kilogrammes.
Sulfate de soude	8
Carbonate de chaux	10
Charbon en poudre	6

Ce mélange est fritté par la flamme perdue des fours à fusion avant d'être mis dans le creuset. Le sable, suivant les proportions d'argile ferrugineuse, donne le verre à teintes claire, foncée ou brune : on choisit du sable non argileux, et l'on ajoute $1^{kil},5$ de bioxyde de manganèse pour obtenir les bouteilles à teinte dite rougeâtre usitées dans le Midi (*). Cette coloration résulte du mélange du sesquioxyde de fer avec l'oxyde de manganèse.

Ordinairement, le fourneau de fusion pour le verre à bouteilles contient six creusets qui ont de 92 à 96 centimètres de hauteur et le même diamètre; leur épaisseur, dans le fond, est de 10 à 12 centimètres. On remplit ces vases presque jusqu'aux bords, et dès que la matière est affaissée et fondue, on remet la nouvelle composition dans les pots, puis on pousse le feu. Lorsque la fonte est terminée (elle dure sept à huit heures), on ralentit le feu afin que le verre s'épaississe au point convenable pour le travail. A cet effet, on remplit le foyer d'escarbilles et charbon bien tassés; on intercepte les courants d'air, et l'on évite de déranger le combustible pendant le travail, de peur de ranimer la combustion. C'est ce qu'on appelle *faire la braise*.

Façon. — Le travail du verre à bouteilles est fort simple : l'aide cueille la masse de verre convenable et passe la canne au souffleur; celui-ci, en soufflant et tournant continuellement, forme peu à peu la panse de la bouteille, qui se termine dans un moule. Pendant que la bouteille est dans le moule, l'ouvrier continue à souffler; il relève ensuite la canne, et, tenant la bouteille verticalement renversée, pousse le fond en dedans. Il coupe le col, fixe la canne au côté opposé dans l'enfoncement, arron-

(*) Dans cette usine on construit les creusets avec le mélange suivant : argile de Bolène 12, même argile calcinée 14, débris de creusets 4. Les dimensions intérieures sont : 1 mèt. de hauteur, 1 mèt. de diamètre en haut et 94 cent. au fond. Chacun de ces vases est confectionné en une demi-journée par l'ouvrier; il faut pour le sécher trois à quatre mois d'une température soutenue entre 16 et 24° : on doit l'échauffer très-graduellement dans le four. Il coûte 50 fr. et dure de 20 à 25 jours.

Digitized by Google

dit le bord du col, et place le cordon qui doit le renforcer. Quelquefois on ajoute un pontis en verre sur la panse et l'on y imprime un cachet.

La canne est alors transmise à l'aide qui porte au four à recuire, et détache la bouteille de la canne au moyen d'un léger choc.

On place aussitôt les bouteilles dans le four à recuire chauffé au rouge sombre; lorsqu'elles sont toutes introduites, empilées sur plusieurs rangs, on ferme le four afin de le laisser refroidir bien graduellement. Maintenant on se sert de fours continus analogues à ceux usités dans les cristalleries.

On calcule en général sur une consommation de 100 hectolitres de houille pour 3500 bouteilles ordinaires. A Givors, les bouteilles reviennent à environ 9 fr. le 100, et se livrent sur place à 10 fr.

Usages. — Le verre à bouteilles sert à confectionner les bouteilles à vin, des dames-jeannes et quelques autres vases communs. On prépare en France une si grande quantité de vins mousseux, et la fabrication des eaux gazeuses prend une telle extension, qu'on pourrait, en se livrant à la fabrication de bouteilles perfectionnées nécessaires à ce genre d'industrie, s'assurer un succès important et de longue durée. Les fabricants, dont le zèle a été stimulé par les concours de la Société d'encouragement, ont perfectionné leurs produits en s'attachant à bien doser les compositions, à rendre plus régulières les épaisseurs et surtout à recuire bien uniformément. L'habitude qui se répand d'essayer les bouteilles sous une pression déterminée (de 12 à 15 atmosphères) (*) contribuera, sans doute, à rendre ces soins durables.

14. Glaces.

Le verre à glaces est à base de soude et de chaux. La proportion de la soude, relativement à celle de la chaux, doit être plus forte que dans les compositions des verres à vitres et à gobeleteries, afin de rendre la fusibilité plus facile et la fluidité plus grande : dans les bases réunies l'oxygène est à l'oxygène de l'acide silicique comme 1 est à 6. Les fourneaux employés à cette

(*) Les ingénieux ustensiles de MM. Collardeau, Rousseau père et fils, Desbordes, Maumenée, rendent ces essais très-usuels et exempts de tout danger

Digitized by Google

vitrification doivent être chauffés vite et fort à l'aide d'un grand tirage, car on ne peut augmenter au delà d'un certain terme la dose de la base alcaline : les glaces seraient trop hygroscopiques, elles s'altéreraient peu à peu à l'air et perdraient leur poli. Ce fut là le principal défaut que l'on a observé dans les glaces anglaises, remarquables d'ailleurs par leurs grandes dimensions, aux Expositions universelles de 1851 et de 1862.

La grande glace présentée au Concours international de Paris en 1855, par l'administration de Saint-Gobain, réunissait toutes les qualités désirables et obtint la plus haute récompense.

A la vérité, le mérite réel de ces grands volumes est fort contestable; on parvient à couler, pour les expositions publiques, des glaces de 15 à 20 mètres de superficie. Mais ces produits exceptionnels sont sans emploi, coûtent très-cher et ne prouvent même pas de grands moyens de production ni un outillage très-perfectionné.

Lorsqu'on veut obtenir une glace de dimensions aussi grandes, il faut se résoudre à en casser beaucoup avant d'en obtenir une entière exempte de défauts notables : c'est une affaire de patience et d'argent. Aucun fabricant ne s'engagerait, sous peine de faire une opération ruineuse, à livrer en 6 mois 50 glaces de 20 mètres superficiels au prix de 500 fr. le mètre carré; et cependant les glaces, qui se vendent en moyenne 50 à 60 fr. le mètre, ne coûtent guère au fabricant que de 20 à 25 fr.

Le verre à glace doit offrir une grande transparence; il faut en outre qu'il soit exempt de bulles, de nœuds et de stries. Une vitrification parfaitement homogène est donc nécessaire : on l'obtient au moyen d'un feu vif et soutenu. L'affinage, dans la préparation du verre à glaces, est plus difficile que pour tous les autres verres.

Les miroirs furent, pendant bien des années, l'objet d'un commerce important pour Venise, la seule ville qui pût alors en fournir aux acheteurs. Son procédé de soufflage fut importé en 1665 par des Français, à Tourlaville, aux environs de Cherbourg. Les plus grandes glaces qu'on pût se procurer ainsi avaient environ 1 mètre de côté. Elles étaient sujettes aux bulles, nœuds ou stries si fréquents dans les vitres ordinaires. Toutes ces défectuosités disparurent par l'invention du procédé de coulage maintenant usité. Abraham Stewart imagina ce moyen hardi, qui permit d'obtenir des glaces de $3^m,30$, et le mit en pratique à Paris en 1685. Ce fut lui qui fonda, en 1691, la célèbre

Digitized by Google

manufacture de Saint-Gobain, restée longtemps sans rivale. Depuis Abraham Stewart on suit le même procédé, sauf quelques améliorations des détails de l'outillage et les dimensions augmentées des tables à couler. Trois grandes manufactures de glaces existent aujourd'hui en France : Saint-Gobain, Cirey et Montluçon (*).

L'étendue des glaces brutes exige une certaine épaisseur : les glaces qui doivent être découpées en volumes moyens sont coulées à une épaisseur de 10 à 12 millimètres; on porte à 14 millimètres l'épaisseur des glaces de grands volumes. Les couches colorées s'ajoutant les unes aux autres dans un corps diaphane, on comprend que les glaces épaisses à teinte égale paraissent plus colorées; et comme on fabrique le verre qui les forme au moyen de la soude, on est obligé d'apporter un soin particulier dans le choix des matières premières pour amoindrir la teinte verte propre au verre que donnent les soudes commerciales. Il serait possible de remédier à ce défaut en se servant de potasse, ou du moins en remplaçant une partie de la soude par de la potasse. Il paraît qu'un affinage complet de la soude et un mélange de deux dixièmes de potasse permettent d'atteindre le but.

L'épaisseur qu'il faut nécessairement donner aux glaces augmente les chances d'y rencontrer des stries, bulles, nœuds ou filets qui réfléchissent les objets en divers sens, de manière à défigurer les images. Ces défauts ne s'aperçoivent qu'au moment où la glace a déjà supporté un polissage coûteux, et contribuent ainsi à maintenir le prix élevé des belles glaces. Quand ils se présentent, on est forcé, pour les faire disparaître, d'amincir les glaces ou de les couper en plusieurs morceaux. C'est dans le but d'éviter ces défauts qu'on fait subir au verre à glaces un affinage prolongé, et qu'on en augmente la fusibilité par une proportion d'alcali plus forte.

Lorsque la dose d'alcali surabonde, les glaces doucies, mises en magasin, peuvent contracter entre elles une adhérence telle qu'il devient impossible de les séparer.

(*) On a monté plusieurs autres fabriques dans le nord de la France, deux auprès de Maubeuge et une près d'Aniche; la concurrence active qu'amènent dans cette industrie les nouvelles dispositions législatives détermineront de nouveaux progrès et un abaissement dans les prix qui développera la consommation.

Digitized by Google

Une partie des défectuosités se reconnaissent à la visite des glaces brutes : ce sont particulièrement les *bouillons* (bulles de gaz), les *larmes* (vitrifications superposées en forme de larmes, qui peuvent faire éclater la glace en plusieurs fragments dans la carquaise et même après le polissage), le *point* ou *sablé* (sable fin non vitrifié, provenant de l'emploi du sable humide ou d'un défaut de base alcaline ou d'un chargement mal réglé), le *laiteux* (nuage dû à des corps opaques non dissous dans la masse), les *ondes*, provenant d'une fusion imparfaite; on ne peut bien les apprécier qu'après le polissage. Les glaces *ondées* dévient les objets : on ne peut les disposer vis-à-vis les unes des autres pour obtenir dans un appartement ce qu'on nomme une répétition; le *gauche* (ondulation des 2 faces), défaut résultant d'un enfournement mal dirigé ou d'un dressement irrégulier de la sole des carquaises; on est souvent obligé de découper ces glaces en morceaux peu étendus, car on ne pourrait rendre les 2 faces parallèles qu'en les réduisant à une trop faible épaisseur, au risque même de les percer.

Dans le dernier siècle, on s'est beaucoup occupé de la teinte la plus convenable à donner aux glaces. Aujourd'hui on cherche avec raison à leur donner la plus parfaite transparence et à détruire la coloration dans le verre. On doit agir ainsi puisque la réflexion s'effectue sur la lame d'étain adhérente à la seconde surface du verre.

Depuis huit ans environ, on se sert avec avantage du charbon de terre pour chauffer les fours de fusion destinés à la fabrication des glaces. Entre les résultats de deux fours, dont l'un est alimenté avec le bois et l'autre avec la houille, on n'aperçoit aucune différence dans la qualité du verre. On ne couvre même point les pots en employant ce dernier combustible, mais on laisse séjourner la matière deux ou trois heures de plus dans les pots ou cuvettes.

Fusion et affinage du verre à glaces. — On emploie maintenant dans les fabriques de glaces une seule sorte de pots ou cuvettes dont les formes varient suivant les habitudes des usines; leur section est rectangulaire, circulaire ou elliptique. Les fours renferment ordinairement 10 à 12 pots d'une contenance variable; une des dimensions usuelles présente une section elliptique de 95 centimètres de longueur sur 65 à 70 centimètres de largeur; la hauteur est de 75 centimètres.

Vers le milieu de la hauteur des cuvettes, on ménage un en-

Digitized by Google

foncement de 3 centimètres environ de largeur, et de 6 centimètres de profondeur, nommé *ceinture* de la cuvette : c'est par là qu'on les saisit avec les tenailles. Cette ceinture règne sur les deux grands côtés des cuvettes.

COMPOSITION DU VERRE DES GLACES.

Sable très-blanc	300
Carbonate de soude	100
Chaux éteinte à l'air	43
Calcin ou groisil	300

On fait entrer dans la composition du verre à glaces des sables très-blancs et très-fins. A défaut de sable, on se sert de grès tendres, blancs et bien pulvérisés. Les pierres à fusil, le silex ou le quartz calcinés, *étonnés* (c'est-à-dire jetés tout rouges dans l'eau froide qui les fait fendiller) et mis en poudre, peuvent servir à la formation des mélanges.

On ne saurait apporter trop de soins au choix et à la préparation des sables ; la blancheur n'est pas toujours un indice suffisant de pureté.

En général, il faut laver le sable par touillages et décantations à plusieurs eaux. Le lavage ne doit être considéré comme complet que lorsque le sable se précipite rapidement au fond, que l'eau surnageante n'est plus blanchâtre ou laiteuse, qu'elle est, au contraire, limpide.

Le sable bien lavé est mis à égoutter, puis desséché sur une aire formée de plaques en terre ou en porcelaine, chauffée par les gaz perdus de la combustion des divers fours.

On se sert dans plusieurs usines de plaques en fonte pour effectuer cette dessiccation. Cette méthode expose à des accidents de fabrication par suite de l'oxydation du fer et de l'introduction de parcelles ferrugineuses, qui colorent ou tachent la matière vitreuse en brun verdâtre.

Il importe beaucoup d'employer dans les mélanges ou compositions du sable très-sec.

Le carbonate de soude doit être bien tamisé et offrir un degré alcalimétrique constant (*). Une surveillance attentive est nécessaire pour assurer aux mélanges une composition bien homogène ; il est bon que l'atelier spécial, dit chambre à composition, soit

(*) On a pu obtenir avec le sulfate de soude raffiné de beaux produits, mais les ouvriers assurent que les glaces sont plus dures et plus difficiles à polir.

Digitized by Google

sous la clef du directeur ou du contre-maître, car les modifications dans les mélanges occasionnent souvent de graves perturbations dans la fabrication des glaces.

Le calcin n'est introduit dans les mélanges qu'après avoir été divisé : on fait rougir dans un four les morceaux de verre cassés, puis on les jette rouges dans des baquets pleins d'eau froide; leur immersion subite dans ce liquide détermine une multitude de fissures et, par conséquent, une division rapide. On ajoute un centième de soude au calcin pour remplacer la quantité d'alcali perdue par l'évaporation. Les proportions de sable, de soude, de chaux, de calcin peuvent varier entre certaines limites.

Les précautions que nous venons d'indiquer, notamment l'emploi des matières homogènes bien épurées et desséchées, ont permis de supprimer le frittage et le tréjetage auxquels on avait recours autrefois.

On fait fondre et l'on affine dans la même cuvette et dans le même four.

Deux heures après la coulée des glaces, lorsque les cuvettes ont été réchauffées dans le four, on enfourne la composition destinée à une fonte suivante.

La matière diminuant beaucoup le volume par la fusion, on introduit d'abord dans les pots le tiers ou le quart de la quantité qu'ils peuvent contenir; quand le premier tiers est fondu on y met le second, et après la fusion de celui-ci on ajoute le reste.

L'opération entière : fonte, affinage, braise, coulée, exige 24 heures, et même plus en se servant d'un four neuf. Dans quelques usines 20 heures suffisent.

Pendant les trois dernières heures, on cesse d'attiser le feu et d'ajouter du combustible; on bouche tous les ouvreaux; la matière acquiert le terme de son affinage et prend la consistance utile. On désigne cette opération en disant qu'*on arrête le verre*, qu'*on fait la cérémonie*.

Façon. — Afin de s'assurer que le verre est convenablement préparé pour la coulée, on plonge le bout d'une canne dans la cuvette, ce qui s'appelle *tirer le verre;* on laisse filer la portion enlevée, qui, d'elle-même et par son propre poids, prend la forme d'une petite poire ou larme de verre d'après laquelle on juge s'il a la consistance requise, et s'il ne contient plus de bulles. Lorsqu'il est au point convenable, il faut retirer les cuvettes hors du four et couler la matière dont elles sont remplies pour former

Digitized by Google

les glaces. Chaque cuvette fournit une glace. Afin d'obtenir de grands volumes, on coule parfois deux cuvettes accouplées dans la tenaille, mais on s'expose à produire des glaces offrant deux zones de nuances différentes.

Pendant que le verre prend dans les cuvettes la consistance nécessaire, on s'occupe à chauffer, durant 5 ou 6 heures, jusqu'à la température de ramollissement du verre, les fourneaux de recuisson, ainsi que la table qui doit recevoir le verre fluide. Cette table, qui est en fonte et d'une seule pièce, a une épaisseur de 20 à 22 centimètres environ. Sa face doit être parfaitement plane et unie. On a vainement cherché à couler des glaces sur des tables de 5 centimètres d'épaisseur; l'expérience a prouvé que ces tables ne pouvaient être employées que pour les glaces d'une petite dimension, dont la masse de verre est peu considérable. Les tables épaisses elles-mêmes doivent être dressées souvent avec le rabot, les transitions de température qu'elles éprouvent rendent leur surface ondulée. Elles ont 5 à 6 mètres de long sur 3 à 3,5 de large; une table pèse de 25 à 35000 kilogr. (*).

La table est portée sur un fort chariot monté sur quatre roues comme un wagon, qui roule sur un chemin de fer dans toute la longueur de la halle, et peut, à volonté, être dirigée vers le four à recuisson ou carquaise au niveau de son embouchure; on doit pouvoir aussi sans difficulté pousser rapidement la table, sur son chariot, d'une carquaise à l'autre.

On ne coule successivement que 6 glaces sur la même table afin d'éviter qu'elle s'échauffe trop. Le prix coûtant de ces tables est très-élevé : il en existe une à Saint-Gobain, pesant 26 000 kilogrammes, qui a coûté 100 000 francs.

L'épaisseur de la glace est déterminée par des tringles ou règles de fer qui ont 27 millimètres de large, et sont aussi longues que la table elle-même. Leur épaisseur, de 5 à 8 millimètres, s'accroît avec les dimensions des glaces. Ces tringles sont posées sur la table au moment du coulage, leur écartement détermine la largeur et la longueur de la glace.

Pour étaler la masse du verre sur la table, on se sert d'un rouleau qui, reposant sur les tringles, laisse entre lui et la table seulement l'épaisseur que doit avoir la glace. Ce cylindre est creux, sa longueur est égale à la largeur de la table. Son diamètre est

(*) M. Cavé, et maintenant MM. Cail et Cie, successeurs, livrent aux fabricants de glaces ces tables en fonte toutes rabotées.

Digitized by Google

de 40 à 60 centimètres; son poids varie entre 1000 et 1500 kilogr. Le rouleau doit être en fonte bien tournée, exempt de soufflures et autres défauts; il est mis en mouvement par une manivelle qui se trouve sur un chariot roulant parallèlement au chemin de fer de la table et à celui de la grue destinée à verser les pots comme la figure l'indique. Dans quelques usines le rouleau, partant de l'extrémité de la table touchant la carquaise, s'avance vers l'autre bout; on pousse dans ce cas la glace par le bout le plus chaud. Il est préférable de verser le verre à l'extrémité opposée et de repousser la glace par le bout le plus froid (*).

Les fourneaux à recuire étant chauffés au rouge brun, et le verre se trouvant épaissi au degré convenable, on approche la table chauffée à point, auprès de l'embouchure de la carquaise ou four de recuisson, on la nettoie, on met les tringles sur chaque côté de face plane de la table, on prépare le rouleau et l'on procède au coulage.

Coulage des glaces.— On démarge alors l'ouvreau des cuvettes qu'on veut enlever; deux ouvriers passent les crochets dans le fourneau, ils accrochent la cuvette, tandis qu'un troisième glisse une grande pince dessous. Dès que celle-ci est bien enfoncée sous le fond de la cuvette, l'ouvrier la tire à lui, aidé de ceux qui manœuvrent avec les crochets; ils amènent la cuvette à l'entrée de l'ouvreau où elle est reçue, posée sur un chariot et conduite près de la table au moyen de la grue roulant sur un chemin de fer (qui permet d'entraîner le pot le long du rouleau en même temps que les ouvriers le versent). Deux ouvriers s'empressent de l'écrémer, puis on l'élève à 32 centimètres environ au-dessus de la table, on l'essuie partout à l'extérieur, et on renverse alors le verre sur la table, entre les deux règles; le verre ne doit pas tomber de trop haut ni toucher le rouleau en tombant, afin d'éviter les soufflures, bouillons, etc.

Aussitôt que la cuvette est vidée, on met le cylindre en mouvement et on le fait rouler sur les tringles et sur le verre épanché, qui cède facilement au poids de ce cylindre, s'aplatit dans toute la longueur de la table et remplit uniformément l'espace qui se trouve entre les deux tringles.

On remet ensuite le rouleau sur son chevalet, on ôte aussitôt

(*) On nomme *bandes* les deux bords longs d'une glace, et *têtes* les deux bords courts.

Digitized by Google

les tringles, et l'on casse les bavures qui peuvent exister aux deux côtés de la glace.

Pendant qu'on procède à l'introduction de la glace dans le four de recuisson, d'autres ouvriers s'occupent à retirer du fourneau de fusion une nouvelle cuvette qui arrive à la table au moment où la glace précédente vient d'être enfournée dans la carquaise.

La glace étant encore un peu molle au moment où on l'introduit dans le four à recuire, l'effort qu'on exerce, pour la pousser sur le sol de ce four, produit à sa superficie des ondulations que le polissage doit faire disparaître plus tard (*).

Recuit des glaces.—Après avoir rempli la carquaise, on bouche avec précaution toutes les issues du fourneau de recuisson au moyen de feuilles de tôle et de terre *jaune* mélangée de sable. Ce n'est qu'au bout de 20 heures qu'on commence à ôter quelques morceaux de tôle ; une ou deux heures après, on en ôte davantage; enfin, au fur et à mesure que le fourneau se refroidit, on en ôte de plus en plus, et l'on finit par détacher toute la terre et les feuilles de tôle qui bouchaient les issues. Lorsque la main peut être posée sur les glaces, sans éprouver une forte impression de chaleur, on peut les retirer du four.

La température du fourneau, au moment où l'on introduit les glaces, doit être le rouge brun. S'il était trop chaud, les glaces pourraient subir une demi-fusion, et adhérer à la sole de manière à éprouver des dégradations en se détachant. Si le fourneau de recuisson était trop froid, les glaces y seraient mal recuites, et pourraient sauter en éclats au moment de leur

---

(*) A Montluçon on étend la matière coulée à l'aide d'un rouleau tournant librement autour de l'axe, celui-ci avance régulièrement et sans cesser d'être perpendiculaire aux bords, au moyen de deux chaînes latérales parallèles qui s'enroulent sur deux bobines aux bouts de l'axe : il suffit de faire tourner celui-ci avec une manivelle.

On coule moins chaud pour les premières opérations afin que la matière vitreuse moins fluide ne se laisse pas pénétrer par les bulles d'air ou de vapeur.

La table épaisse en fonte dressée est utilisée dans toute sa largeur, les bordures étant faites à l'aide de règles en fer appliquées sur les côtés.

Dans la vue d'élargir à volonté ces tables épaisses et de les rendre moins dispendieuses, on a essayé de les former de plusieurs pièces : il faut dans ce cas que les morceaux soient très-exactement rapportés et les joints serrés.

Il est toujours avantageux de couler des glaces assez grandes afin de les découper ensuite de façon à faire disparaître les *défauts* en les traversant par la coupe.

Digitized by Google

sortie du four ou plus tard. Plus le verre est *froid*, plus vite il faut rouler et faire entrer dans la carquaise.

Après chacun des défournements, le dresseur visite la carquaise ; afin de vérifier la paroi, de la redresser à chaque coulée, on passe un grand rabot en bois pour unir la sole.

Les fours de recuisson sont très-étendus ; ils ont plusieurs foyers. L'aire ou la sole doit être faite en briques mises sur champ, dont les surfaces soient rodées en les usant les unes sur les autres ; elles ne sont pas cimentées, mais seulement juxtaposées sur un lit de sable. Elles doivent présenter, dans toute la surface, un seul plan et un niveau parfait. On a soin d'y semer du sable sur toute la superficie, afin que les glaces puissent glisser sur les grains et prendre facilement leur retrait.

Doucissage et polissage des glaces. — Après avoir réduit la glace à ses dimensions utiles, à l'aide du diamant en rabot, on la scelle avec du plâtre sur une table en pierre, puis on la frotte avec une autre glace plus petite, fixée elle-même au moyen du plâtre sur un moellon pyramidal, servant de molette. On interpose d'abord du sable quartzeux, grenu, entre les deux glaces, pour dégrossir leur surface, puis on doucit en faisant usage de sable plus fin.

On porte alors les glaces sur une table, où on les frotte encore l'une contre l'autre, mais en substituant au sable un peu d'émeri graduellement plus fin, délayé dans beaucoup d'eau ; la superficie est alors rendue bien plane et doucie, mais sans être polie encore.

Enfin, on polit la glace, en la frottant avec un lourd polissoir, armé d'une plaque en feutre à sa partie inférieure ou frottante. Comme matière dure interposée entre le polissoir et la glace, on se sert de colcothar (oxyde rouge de fer) à divers degrés de finesse : le plus gros sert pour ébaucher et le plus fin pour finir.

On procède ensuite à l'étamage, qui consiste à faire adhérer une feuille d'étain au moyen du mercure, et laisse, par conséquent, un amalgame d'étain juxtaposé sur une face de la glace.

En décrivant ci-après les principales parties de l'atelier ou halle, où s'effectue la fusion des mélanges vitreux, la coulée des glaces et le recuit, nous ajouterons quelques détails sur ces opérations.

Halle (*voy.* planche XIV, *fabrication des glaces*). Four de fusion A, carquaises B; N, voûtes doubles sous les carquaises,

Digitized by Google

table T, grue G; E, pots enlevés par la grue, rouleau R; R', pièce de rapport conduisant à la glace de la table à la carquaise; G'G', chemin de fer des grues; T'T', chemin de fer des tables à couler; R"R", chemin de fer des pièces ou tables de rapport.

Les figures 1 et 2 indiquent la disposition d'une halle à couler les glaces, en plan vertical, coupant transversalement le four et les carquaises; en plan horizontal, coupant le four au-dessus des pots et les carquaises au-dessus des foyers F.

Le four a une forme elliptique, il contient 12 pots *c* placés symétriquement sur un siége en briques réfractaires; sous la halle on ménage des galeries M pour le courant d'air et le tisage du four. Les gaz de la combustion, après avoir chauffé les pots, s'échappent par 12 cheminées *d* ménagées dans l'intérieur des piliers du four, et dont on peut régler à volonté le tirage par des registres. Ces petites cheminées se rendent dans une large botte en tôle P, aboutissant à la grande cheminée Q qui surmonte le four. Entre deux piliers est ménagée une ouverture *n* dont les dimensions sont en rapport avec celle des pots pour les faire entrer et sortir; ces ouvertures se ferment avec une grande brique mobile.

La grille a près de $6^m,50$ de longueur.

Un four peut durer de 8 à 12 mois.

Quand la composition des briques de la voûte est mauvaise, le four est promptement mis hors de service.

Il tombe de la voûte dans les cuvettes des silicates fondus en gouttelettes, qui ne se dissolvent pas complétement dans la masse du verre, ajoutent aux glaces coulées ces globules allongés, bruns, nommés *larmes*, qui les font éclater.

Dans la plupart des usines on chauffe les fours à la houille.

L'établissement de Cirey conserve encore des fours mixtes chauffés au bois et à la houille.

Les tiseurs, pour les fours à la houille, se relèvent de 8 heures en 8 heures.

Le tisage se divise en 3 périodes : les fontes, l'affinage, la braise.

Le succès de la coulée dépend beaucoup du soin des tiseurs, l'enfournement ou le changement des pots se pratique en trois ou quatre fois, afin que chaque pot soit bien rempli de verre fondu; chacune des fontes dure environ 7 heures.

Il est de règle de ne jamais faire un second enfournement,

Digitized by Google

ıvant que la matière provenant du premier soit parfaitement ondue; faute de cette précaution, il se forme dans le verre des rumeaux sableux résistant à la fusion, et que très-souvent l'affiıage le mieux soigné ne peut faire disparaître.

C'est au tiseur à en juger par l'inspection de son verre, et à ordonner le deuxième, le troisième, puis le quatrième enfournenent.

Il arrive parfois que les 12 pots n'offrent pas en même temps a matière fondue, le tiseur régularise la fonte en chargeant dans e pot en retard, du calcin (débris de glaces) au lieu du mélange ou de la composition à vitrifier.

L'affinage se réalise au moyen d'un feu violent, qui doit, comme son nom l'indique, rendre le verre plus fin, plus homogène en achevant la fusion de toutes les parties; et, dégageant toutes les bulles, il dure 6 heures environ.

Quand le verre est jugé *bon*, le tiseur modère son feu, pour que la matière fondue puisse acquérir par un léger refroidissement le degré utile de consistance; le point essentiel est que le feu ne reprenne pas d'activité, ce qui mettrait de nouveau le verre en mouvement.

Cette troisième opération du tisage est appelée la *braize*.

Dans une usine où le travail, c'est-à-dire l'opération complète d'une fusion et de la coulée, s'effectue en 24 heures et commence à 6 heures du matin, on fait le premier enfournement vers 9 heures.

La coulée a lieu vers 6 heures du soir, et se termine de 7 à 8 heures.

Le verre étant *bon*, on procède à la coulée, opération qui ne présente ni dangers, ni trop grandes fatigues pour les ouvriers, mais qui exige de tout le personnel une précision militaire dans les manœuvres.

12 glaces doivent être coulées et *rentrées* dans les fours à recuire en moins de 60 minutes.

Voici les principaux mouvements de la coulée :

1° Retirer le pot du four A au moyen d'une forte *tenaille* montée sur roues;

2° Au moyen d'un petit chariot fort simple, traîné par trois hommes, conduire le pot au pied de la grue, où il est écrémé, nettoyé, c'est-à-dire, débarrassé des substances étrangères surnageantes;

3° Le saisir avec des tenailles munies de longues branches, qui

Digitized by Google

permettent de le *manier*, tourner, relever; cette tenaille est accrochée à la chaîne de la grue;

4° Enlever au moyen d'une manivelle le pot et la tenaille, et quand le pot est relativement au rouleau à une hauteur convenable, verser toute la masse de verre sur la table, uniformément sur toute la largeur;

5° Dès que le verre est versé et que les tringles limitent son épaisseur, au moyen d'une manivelle placée sur le chariot E, on fait avancer le rouleau sans saccade, le verre se lamine, le rouleau arrive à l'extrémité de la table, remonte sur le chariot E qu'on fait aussitôt rouler, et qu'on remplace par une surface plane, de niveau avec la table et la sole du four à recuire, pour qu'il n'y ait pas de solution de continuité;

6° Quand cette surface plane, ou table mobile qu'on nomme l'*utile*, est mise en place, on procède tout de suite à l'enfournement de la glace dans la carquaise, on repousse la glace par la partie laminée la première, au moyen d'un ustensile coudé en forme de pelle épaisse et courte, muni d'un manche en bois de 7 à 8 mètres de longueur, qu'on nomme la *pelle à enfourner*.

On range ainsi 6 glaces, représentant une surface totale de 35 à 40 mètres, en ayant soin de les faire glisser, sans secousse et sans que les glaces se choquent dans les carquaises; on peut éviter ainsi les *refoulements* et les *ondulations*.

Nous ne pouvons qu'indiquer sommairement cette opération qui exige un matériel assez compliqué et des soins minutieux.

On les trouvera décrits assez complétement dans l'*Encyclopédie méthodique* à l'article *Glaces*, sauf quelques progrès dans les dispositions et le mécanisme que nous avons fait remarquer, l'opération étant la même il y a cent ans qu'aujourd'hui.

Dès que les 6 glaces sont entrées dans la carquaise, on *marge* ou on lute les ouvertures, on ferme tous les foyers, et à l'aide du chemin de fer, on pousse la table et la grue vis-à-vis d'une autre carquaise.

Il est rare qu'on verse tout le contenu d'un pot sur la table; on vide ce qui reste au fond sur une plaque en fonte pour obtenir du calcin, ou bien on le laisse pour accélérer la fonte des matières de l'enfournement qui suit :

Un équipage ou *équipe* de 25 à 30 hommes fait généralement deux coulées par jour, quelquefois trois, mais alors on fait aider l'équipe pour le transport des glaces et les soins intérieurs de la halle par des hommes de peine.

Digitized by Google

Défournement. — 20 heures après l'enfournement des glaces dans la carquaise, on commence à donner une légère issue ou *un peu d'air* par une des ouvertures qu'on délute pour accélérer le refroidissement du verre.

La section à ouvrir dépend de la construction des carquaises, de la direction et de la vitesse des courants d'air dans la halle.

Dès que la température (souvent encore à plus de 50) le permet, l'ouvrier chargé du soin des carquaises, le *dresseur* de carquaise, y entre afin de visiter les glaces; souvent il se forme des fissures sur le bord des glaces; pour éviter qu'elles se prolongent, il applique au point où se termine la fissure un fer rouge.

Dans quelques usines, le dresseur couvre les glaces de toile, pour empêcher le contact trop immédiat de l'air; cette précaution n'est pas indispensable. On retire les deux glaces trois ou quatre jours après leur enfournement.

Cette opération se fait de la manière suivante : le dresseur entre dans la carquaise, saisit le bord de la glace opposée à l'entrée, avec un crochet emmanché au bout d'une longue corde que tirent les hommes d'équipe, qui ramènent la glace vers l'ouverture de la carquaise, et de là sur une grande table en bois bien plane, où les *têtes* et les *bandes* de la glace sont coupées.

Les glaces sont bien *cuites* lorsqu'elles se coupent facilement au diamant; il se produit dans ce cas un *trait* net, brillant, qui semble pénétrer le verre, quand les bandes coupées par le trait se séparent nettement, sans choc, d'une seule pièce. Si au contraire la glace est mal *cuite*, le trait du diamant est inégal, fait sauter des paillettes, la glace éclate sur les bords, et souvent des fissures se manifestent en toute direction sur la superficie; les bandes *s'arrachent* par morceaux. Un morceau de verre qui n'a pas été recuit peut sauter en éclats, projetés à plusieurs mètres de distance, même un an après qu'il a été coulé et refroidi à l'air sans recuit. C'est un effet analogue à celui des larmes bataviques décrit plus haut.

A la sortie des carquaises, les glaces sont soumises à une première visite que l'on nomme visite de l'équarri brut (équarrir une glace, c'est la couper, la diviser suivant les dimensions demandées).

On remarque tous les défauts, *bouillons*, *larmes*, *gauches*, *pierres de sables*, *crachats*, et on découpe de façon à éliminer ces défauts, soit quand on le peut, d'après des dimensions usuelles, soit en tirant le meilleur parti possible des glaces, et en

Digitized by Google

déterminant les *volumes*, de manière à y laisser le moins de défauts possible.

Le métier de visiteur, d'équarrisseur exige une grande habitude. En effet, un seul défaut laissé dans une glace lui ôte 15, 20, 30 pour 100 de sa valeur; il faut donc juger à l'inspection immédiate de la glace brute, du meilleur parti à en tirer et du nombre de volumes à découper, tant sous le rapport du choix que sous celui de la superficie.

Un équarrisseur avec son diamant peut couper des verres à glaces de 6, 12 et même 30 millimètres d'épaisseur.

Les glaces brutes coulées ont subi après la sortie des carquaises un déchet en superficie de 10 à 20 pour 100, suivant les usines.

Toutes les glaces à l'équarri brut sont inscrites sur un catalogue indiquant leur choix et les dimensions, elles sont livrées ensuite aux ateliers.

Le polissage des glaces constitue trois opérations distinctes : le *douci*, le *savonnage* et le *polissage* proprement dit.

Ces opérations se font encore à bras dans quelques localités, mais presque partout au moyen de machines mues au moyen de roues à eau, ou de machines à vapeur.

Le douci a pour but de rendre les deux faces de la glace parallèles et bien planes; ce travail varie dans ses détails suivant les usines.

On use d'abord la glace (préalablement scellée au moyen du plâtre sur une grande pierre bien horizontale) au moyen de plaques de fonte fixées à un plateau en bois de 4 à 5 mètres carrés de superficie; un ouvrier jette constamment du grès entre ces plaques et la glace, un filet d'eau est lancé sur la glace; le plateau du *ferrasse* reçoit un double mouvement de va-et-vient et de rotation ; il fait de 30 à 40 tours par minute. Sous l'action du grès, passé et mis en mouvement par les plaques de fer, les aspérités de la glace disparaissent.

Quand on a terminé une face de la glace, on la retourne, on la scelle sur la face *dégrossie*, puis on use la deuxième face à son tour.

Les deux faces ayant été dégrossies au moyen de la *ferrasse* et du grès, on achève l'opération en frottant, au moyen de la machine, deux glaces dégrossies l'une sur l'autre. On emploie pour cette opération, comme corps interposé, un sable plus fin, lavé et tamisé, puis, après avoir enlevé le sable par un lavage, on

Digitized by Google

termine en le remplaçant par des émeris d'assez forts numéros, qu'on renouvelle à deux reprises.

Le mérite d'un bon doucisseur consiste à rendre les glaces bien planes et les deux faces bien parallèles, sans y laisser de *creux* ou *bassins*, et sans toutefois trop diminuer l'épaisseur. Généralement une glace brute de 12 millimètres est réduite à 8 millimètres après le douci.

Un atelier avec une machine de 80 chevaux, et 20 bancs ou métiers, peut donner de 3500 à 4000 mètres carrés par mois.

Une seconde visite des glaces est faite après le douci, on rend de nouveau aux ouvriers les glaces qui ont des défauts de parallélisme, des bassins, des arrachements laissés par le grès, et qu'on ne parviendrait pas à faire disparaître par le sable fin et l'émeri ; car de cette première opération dépendent les deux autres.

Après le douci on fait le joint, c'est-à-dire on use les bords de la glace sur un plateau horizontal en fonte, fixe ou à rotation.

Du douci, les glaces passent au *savonnage*. Cette opération se fait à bras, généralement par des femmes, qui reçoivent pour ce travail 1 fr. par mètre carré, toutes les fournitures d'émeri, de pinceaux, éponges étant à leur charge. Une bonne *savonneuse* peut faire de 1 à 2 mètres par jour.

Le savonnage a pour but de faire disparaître, au moyen de l'émeri de numéros différents, les points que le sable laisse sur le verre, de rendre les surfaces parfaitement lisses. Malgré les essais tentés jusqu'ici, cette opération n'a pu se pratiquer mécaniquement, surtout pour les grandes glaces.

Les glaces, en sortant du *douci* et du *savonnage*, sont mates, blanches, et ce qu'on nomme dépolies; c'est dans l'atelier du *polissage* qu'on donne aux glaces le fini, l'éclat et la transparence qu'elles doivent avoir. On obtient ces résultats en frottant la glace au moyen d'un lourd polissoir en bois, garni à sa partie inférieure, qui touche la glace, d'un feutre épais, imbibé d'oxyde rouge de fer ou *colcothar*. On met également sur la glace, avec un pinceau, du colcothar délayé dans de l'eau.

On ne saurait apporter trop de soins dans le choix des feutres qui occasionnent d'ailleurs une dépense assez forte.

Le feutre doit être serré, d'égale épaisseur sur tous ses points, dans les proportions convenables de bourre et de crins, sans corps étrangers, fragments ligneux et autres qui détériorent les glaces.

Digitized by Google

L'oxyde de fer employé, connu dans les ateliers sous le nom de potée, provient de la calcination du sulfate de fer et du résidu de la calcination des pyrites pour la fabrication de l'acide sulfurique, résidus qu'on doit laisser longtemps se peroxyder à l'air.

On obtient la potée par un tamisage et une décantation soignée de l'oxyde rouge de fer délayé dans l'eau; toutes les parties siliceuses, qui feraient dans les glaces des rayures, connues sous le nom de *filasses*, *filandres*, doivent être éliminées.

L'opération du poli se fait mécaniquement; suivant les appareils qu'on y emploie, il faut de 24 à 40 heures pour polir une glace sur ses deux faces. La planche XV donne une idée suffisante de cet appareil : A, arbre de couche qui donne le mouvement à tous les métiers par les roues dentées A′ qui commandent à gauche les roues B et à droite les roues C faisant mouvoir les polissoirs de ce côté. On engrène ces roues par les manchons de frictions que poussent à volonté les volants V. E, tige de l'excentrique qui fait aller et venir les polissoirs; F, guide; G, polissoir; H, balancier soutenant les polissoirs qu'on peut ainsi accrocher et décrocher sans qu'ils tombent sur les glaces; J, glissoir qui permet à la table de prendre un mouvement lent de va-et-vient; I, table en pierre ou en bois sur laquelle les glaces sont scellées; KL, bâti en fonte.

Quand la glace a été polie, on la descelle et on la lave à l'acide chlorhydrique, étendu d'eau pour enlever les résidus de plâtre et de potée. On la visite avec soin, pour lui donner une estimation définitive ou la renvoyer à la machine s'il en est besoin.

Une opération accessoire du polissage est le raccommodage; c'est un poli donné à bras aux glaces sorties défectueuses de la machine en quelques endroits. On fait disparaître, par ce poli à bras, les filasses, filandres que la machine a pu laisser.

On vend la glace polie, sans tain, pour vitrines, ou on l'étame. La méthode usitée est l'étamage ordinaire à l'étain par l'intermédiaire du mercure; beaucoup d'essais se font depuis plusieurs années afin de remplacer l'étain par l'argent réduit du nitrate; ce procédé n'a eu de succès jusqu'à ce jour que dans son application pour étamer ou plutôt argenter à l'intérieur les globes de verre, les miroirs convexes et concaves (*voy.* le supplément fin du 2e volume).

On fabrique, pour faire concurrence au verre soufflé de 4 millimètres, de petites glaces coulées sur des tables de 2 mètres sur

Digitized by Google

1m,50. On puise à la *poche* dans une cuvette; on verse sur la table, puis on y fait passer le rouleau.

Ces glaces sont recuites de champ dans des carquaises spéciales, qui peuvent ainsi en recuire un grand nombre à la fois, comme cela se pratique pour les verres à vitres.

Ce verre, fait ordinairement avec des matières de qualité inférieure, se doucit et se polit, et peut être livré à bas prix au commerce.

15. Cristal.

On désignait indifféremment autrefois, sous le nom de cristal, le verre incolore quel qu'il fût, c'est-à-dire le verre simple, silicate de potasse, le verre à bases de potasse et de chaux, enfin le silicate de potasse et de plomb. Aujourd'hui, le nom de *cristal* s'applique exclusivement à ce dernier, qu'on emploie dans la confection des vases d'ornement, des lustres, candélabres, ou de divers objets de table, offrant des moulures ou des facettes; parfois décorés de couleurs vitrifiées, gravures, etc. Le cristal, qu'on emploie à la fabrication des instruments d'optique, est plus spécialement désigné sous le nom de *flint-glass*, et celui qui imite les pierres fines porte le nom de *strass*.

Le cristal était connu à une époque fort ancienne, ce qui fut démontré en 1787 par l'analyse du *miroir* dit *de Virgile*. D'après Fougeroux de Bondaroy, ce miroir, du poids de 15 kilogr., poli sur les deux faces, transparent, mais offrant une teinte verte jaunâtre, contenait la moitié de son poids d'oxyde de plomb et offrait tous les caractères du cristal. Il avait été conservé depuis les temps de la fondation du trésor de Saint-Denis, qui remontaient à une époque bien antérieure à la découverte du cristal moderne. Le nom de ce miroir est inexact et n'indique ni qu'il ait appartenu à Virgile, ni qu'il soit d'une antiquité aussi reculée. L'existence de cette pièce prouve seulement qu'on a su faire le cristal à une époque éloignée de la nôtre, et assez bien même, puisqu'on a pu former un miroir d'une dimension remarquable; le secret s'en était perdu pendant très-longtemps.

Fabrication du cristal. — La plupart des oxydes métalliques peuvent se combiner avec la silice, et s'unir ainsi aux silicates alcalins; mais presque tous sont colorés. Le protoxyde de plomb et l'oxyde de bismuth peuvent donner des silicates peu colorés, et, par suite, des verres incolores par leur mélange avec le silicate de potasse en doses convenables. L'oxyde de bismuth

Digitized by Google

étant beaucoup plus cher que l'oxyde de plomb, on emploie exclusivement ce dernier pour la fabrication du cristal ordinaire (*).

Le cristal, bien préparé, est incolore : plus transparent, plus brillant et plus lourd que le verre commun, il doit ces caractères au silicate de plomb; mais celui-ci étant lui-même coloré en jaune, il donne, lorsque sa proportion est trop grande, une teinte jaunâtre au cristal.

On doit éviter, par un autre motif, d'employer trop d'oxyde de plomb. Le silicate de plomb est bien plus tendre, plus facile à rayer que les silicates alcalins, d'où il résulte qu'un excès de ce sel rend le cristal facile à rayer au moindre frottement. Cette addition d'ailleurs augmenterait son prix et son poids.

Dans la fabrication du cristal, on n'a pu unir au silicate de plomb que du silicate de potasse, pour obtenir du cristal très-blanc. Le silicate de soude, en proportions un peu fortes, donne un verre bleuâtre ou verdâtre dont la couleur devient sensible dans les objets d'une forte épaisseur. Les vases en cristal étant d'ailleurs destinés, en général, à recevoir des ornements taillés ou en saillie, on n'est pas libre de les faire minces.

La silice doit être blanche et exempte d'oxydes de fer et de manganèse. Le sable d'Étampes, le sable d'Aumont, ceux de Longjumeau, de Fontainebleau, et d'autres encore, peuvent servir, surtout si l'on a eu le soin de les laver avec de l'acide chlorhydrique étendu, pour enlever les traces d'oxyde de fer qu'ils peuvent contenir. Il faut ensuite laver à l'eau et sécher complétement.

En tout cas les sables épurés par l'acide chlorhydrique exigent l'acide le plus pur : celui que l'on recueille dans les appareils condensateurs des fours après avoir éliminé les premiers produits condensés dans les deux premières bombonnes (*voy.* p. 339).

Le carbonate de potasse doit subir une purification préalable en le dissolvant dans très-peu d'eau, décantant et faisant évaporer la solution claire (*voy.* p. 421). Des oxydes colorants se déposent avec la plus grande partie du sulfate de potasse, et par

(*) MM. Maës et Clemandot (de Clichy) ont préparé un très-beau verre ou cristal en ajoutant l'acide borique et l'oxyde de zinc à une composition de silice et de soude (boro-silicate de soude et de zinc); ces boro-silicates doivent leur beauté, leur transparence et leur dureté à la proportion affaiblie de la soude ou de la potasse dont l'excès rend les verres ordinaires tendres, nébuleux et hygroscopiques.

Digitized by Google

l'évaporation on obtient du carbonate de potasse mêlé à des traces de sels, mais exempt d'oxydes de fer et de manganèse.

Le protoxyde de plomb du commerce n'est presque jamais pur : il contient des oxydes de cuivre, de fer ou de manganèse en trop forte proportion dans la plupart des cas, pour donner du cristal sans couleur. Aussi, fabrique-t-on exprès l'oxyde de plomb destiné à produire le cristal. En général, on choisit, à cet effet, un plomb très-pur que l'on oxyde, pour éviter de fondre le produit, dans un four à réverbère à une température modérée. On porte ensuite l'oxydation du plomb dans un four à réverbère jusqu'à l'état de *minium :* 1 équivalent d'acide plombique uni à 2 équivalents de protoxyde ($2PbO,PbO^2$), afin d'éviter la présence des parcelles de plomb métallique qui tacheraient les pièces.

Pour réaliser une purification complète en préparant le minium, on devra séparer les premières portions oxydées qui contiennent les métaux plus oxydables que le plomb (notamment le fer et le cuivre), et les dernières renfermant les métaux moins oxydables, l'argent surtout : les produits intermédiaires fourniront l'oxyde de plomb le plus pur et seront réservés pour la fabrication du minium qui entre dans les compositions du cristal ou des couvertes incolores de certaines poteries fines. Le massicot épuré, par ce fractionnement des produits de l'oxydation, est broyé à l'eau, desséché sur des plaques chauffées par les fumées des fours, puis étendu en poudre dans de petites caisses portées à la température de 300° jusqu'à ce que la teinte rouge soit arrivée au degré convenable.

L'oxygène que le minium dégage en se combinant à la silice a pour résultat utile de brûler une matière organique analogue à l'*ulmine*, qui se trouve en quantité notable dans le salin, et en quantité sensible encore dans les potasses du commerce. Cette matière, en contact avec le protoxyde, le réduirait à l'état métallique, et produirait dans le cristal des taches plombeuses, tandis que, brûlée par l'oxygène du minium, elle disparaît à l'état de vapeur d'eau et de gaz acide carbonique, sans laisser de traces.

On arriverait au même but en se servant d'azotate de potasse au lieu de carbonate, et alors on pourrait remplacer le minium par du protoxyde de plomb pur.

Les *compositions* du cristal varient suivant l'état des fours et la nature du combustible, et suivant qu'on veut augmenter, avec la densité, le pouvoir réfringent et dispersif par une plus forte

Digitized by Google

dose d'oxyde de plomb; l'oxygène des bases réunies est à l'oxygène de l'acide silicique, depuis 1 à 6 jusqu'à 1 à 9; le rapport de l'oxyde de plomb à l'oxygène de la potasse varie entre les limites de 1 à 1 et de 2,5 à 1. Pour des fours à la houille et à pots couverts on emploie les dosages suivants en poids :

	1re		2e		3e		4e
Sable pur	300		300		300		300
Minium	200		200		215		180
Carbonate de potasse purifiée	100		90 à 95		110		120
Groisil	300		100 à 200	Azotate de potasse	10	Groisil	300
				Borax	10		

On ajoute quelquefois à ces compositions :

Oxyde de manganèse..... 0,45 et Acide arsénieux..... 0,60

On peut diminuer jusqu'au 2e dosage la quantité de potasse quand le fourneau tire bien, en hiver, par exemple; mais en été on est généralement obligé d'en revenir au premier dosage, et même d'avoir recours au troisième ou au quatrième.

Lorsque les compositions doivent être vitrifiées à creuset ouvert, dans un fourneau alimenté avec le bois, la haute température permet de réduire la dose du minium. C'est souvent par économie que l'on fait cette diminution; on ne doit toutefois pas la pousser au delà du quatrième dosage, pour obtenir de beaux produits.

Après avoir mélangé les matières qui entrent dans la composition du cristal, on les enfourne dans les pots : le mélange entre en fusion au bout de quelque temps. Il faut 14 heures de feu pour obtenir une fonte complète, et 14 heures pour le travail du produit, en supposant qu'il s'agisse d'un pot qui puisse contenir 300 kilogr. de cristal fondu.

Les figures 1, 2 et 3 (pl. XVI) indiquent le *four au bois :*

Fig. 1. Élévation.

Fig. 2. Coupe verticale moitié dans l'axe du foyer, moitié dans le milieu d'une des galeries latérales à recuire.

Fig. 3. Coupe horizontale moitié à la hauteur du foyer, moitié au milieu des galeries à recuire.

Les mêmes lettres se rapportent aux mêmes objets dans les trois figures.

A, A, foyer un peu évasé; B, B, creusets ou pots ouverts, à section elliptique; *c*, *c*, *c*, ouvreaux de diverses grandeurs, pour puiser et réchauffer les pièces; *d*, *d*, regards dans la devanture

Digitized by Google

qui se peut aisément démolir par parties pour ôter et replacer les creusets; *e*, *e*, portes des deux galeries à recuire; H, galerie à recuire; *m*, *m*, barres sur lesquelles glissent les supports des pièces à recuire qu'on éloigne par degrés de la chambre H, où la température est le plus élevée; *g*, *g*, carneaux amenant la flamme excédante des fours dans les chambres H, et les galeries à la suite.

Les figures 4, 5, 6 indiquent la construction d'un *four à cristal à la houille.*

A, foyer muni d'une grille; A′, A′, portes pour charger; A″, porte pour débraiser, ôter les grilles, etc.; O, cendrier; B, creusets ou pots couverts. (Les figures 7 et 8 montrent, par une élévation et une coupe, la forme et les épaisseurs des pots.) C, C, ouvreaux devant les creusets pour cueillir le cristal et réchauffer les pièces; D, espace sous la voûte où se répand la flamme; *g*, *g*, *g′*, conduits de la flamme et de la fumée; galerie à réchauffer; E, porte de cette galerie.

Le cristal se façonne comme le verre ordinaire, mais il se prête à diverses manipulations que celui-ci supporte difficilement : cela tient à sa fusibilité, qui est plus grande, et surtout à la résistance qu'il peut opposer à la dévitrification, ce qui permet de le ramollir au feu un plus grand nombre de fois que le verre commun. On obtient, en soufflant le cristal dans des moules en bronze, des reliefs ou des incrustations fort nettes, mais néanmoins faciles à distinguer, par leurs arêtes mousses, des saillies à vives arêtes que l'on produit, par la taille, sur des vases semblables.

On en peut aisément étirer des tubes propres aux appareils de chimie, aux indicateurs de niveaux des liquides, et à la construction des thermomètres, baromètres, manomètres et autres ustensiles des laboratoires et des usines.

Les pièces arrondies ou moulées se recuisent dans les galeries ci-dessus indiquées; les pièces planes ou en tables sont recuites dans les fours à étendre, comme les verres à vitres.

La faible dureté du cristal le rend plus facile à tailler que tout autre verre. Cette opération se divise en quatre manipulations distinctes : 1° on ébauche la pièce avec une meule de fer et du sable; 2° on l'adoucit avec une meule de grès qui fait disparaître le grain grossier de l'opération précédente; 3° on polit la surface, d'abord avec une meule de bois et de la pierre ponce; et 4°, pour finir, avec une meule de liége et de la potée d'étain.

Digitized by Google

16. Flint-glass.

Cette variété de cristal, consacrée à la fabrication des instruments d'optique, doit avoir une densité de 3,600 au moins, l'eau pesant 1,000. Il doit être un peu ou pas coloré, très-homogène, sans bulles ni stries. Cette dernière condition est fort difficile à remplir quand on veut se procurer du flint en grandes masses pour les lunettes astronomiques d'une ouverture un peu large.

Guinand père a découvert, le premier, un procédé pour fabriquer du flint-glass et du crown-glass exempts des défauts qui, très-souvent, s'opposaient à l'emploi de ces substances vitreuses dans la confection des instruments d'optique. M. Bontemps acquit de M. Guinand fils ces procédés, et perfectionna surtout la préparation du crown-glass, en évitant les stries, bulles, fils, ainsi qu'une hygroscopicité nuisible. Nous allons décrire la fabrication d'après cet habile manufacturier.

Le flint-glass de densité ordinaire, 3,100 à 3,200, comme le cristal destiné aux objets de service des tables, se prépare avec la composition suivante : sable, 300; minium, 200; carbonate de potasse, 100.

Mais pour obtenir du flint plus dense, tel qu'il convient aux opticiens, on emploie : sable, 300 kilogr.; minium, 300; carbonate de potasse, 90 : ces quantités représentent trois charges d'un creuset. M. Guinand ajoute à une composition semblable 5,5 de borax, 4 de nitre, 1 d'arsenic et 1 de manganèse.

Le four est cylindrique, terminé par une coupole sphérique. Les figures 151 et 152, page suivante, indiquent les formes du four et du creuset par la coupe verticale AB, et la coupe horizontale CD. Dans ces deux coupes, les mêmes lettres indiquent les mêmes objets : A, siége portant le creuset couvert B; *a*, *a*, conduits par lesquels on jette la houille sur chaque grille, qui est à 30 centimètres plus bas (*); une embrasure de porte que l'on démaçonne à volonté sert pour faire entrer et sortir le creuset; trois ouvreaux de chaque côté conduisent la flamme dans deux cheminées latérales; un ouvreau à l'arrière de l'ouvreau de travail facilite le placement du creuset; *c*, barre recourbée en fer, qui sert à agiter le mélange à l'aide du manchon ou cylindre en

(*) Des conduits opposés au niveau de la grille servent à enlever les scories de l'incinération.

Digitized by Google

terre à creuset *d; f*, support avec rouleau transversal pour servir d'appui à la barre introduite par l'ouvreau de travail dans la gueule du creuset, au-dessus du niveau du flint fondu.

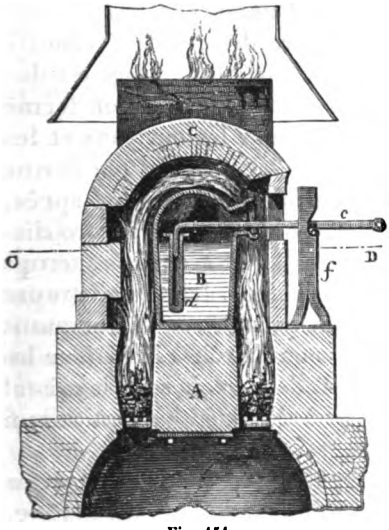


Fig. 151.

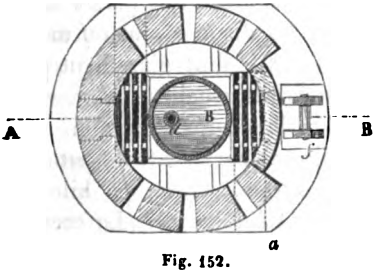


Fig. 152.

Détails de l'opération.—On chauffe le creuset à part, au rouge blanc; on l'introduit alors dans le four de fusion préalablement chauffé; on réchauffe l'ensemble au point le plus élevé, terme qu'on atteint après trois heures environ. On ôte successivement les deux portes de la gueule du creuset que l'on charge de 10 kilogr. de composition; une heure après, on ajoute 20 kilogr., puis 40 au bout de 2 heures. Au bout de 8 ou 10 heures, toute la composition est enfournée; on laisse alors chauffer 4 heures sans ouvrir la devanture du creuset, puis on ôte les deux portes, afin d'introduire le cylindre en terre, chauffé au rouge blanc, à part, dans le même four; on pose la barre coudée *o* dans le cylindre, et l'on opère un premier brassage en faisant tourner horizontalement le cylindre. Cette agitation, invention principale de M. Guinand, rend le mélange plus intime, prévient les liquations spontanées entre les parties les plus pesantes, et fait dégager les bulles.

Au bout de 3 minutes, la barre étant à la température voisine du rouge blanc, on la retire, on referme le creuset et l'on attise le feu; 5 heures après, on procède à un deuxième brassage, et d'heure en heure on recommence cette opération; alors on couvre le feu avec une masse de houille de 25 centimètres d'épaisseur, qui se réduit en coke, et laisse pendant 2 heures la tranquillité nécessaire au dégagement des bulles. On active alors

Digitized by Google

le feu, et l'on élève la température au maximum. Au bout de 5 heures, la fluidité du cristal étant devenue très-grande, on ferme au-dessous des grilles l'accès de l'air, et l'on brasse continuellement, en changeant chaque barre dès qu'elle s'échauffe trop. La matière étant épaissie au point que le brassage est devenu difficile, on ôte la dernière barre et le cylindre; on ferme la devanture, la bouche du creuset ainsi que les ouvreaux et les cheminées, à l'exception d'un trou de 2 centimètres qui donne issue au peu de gaz émané du combustible; peu de temps après, on ferme cette ouverture elle-même, puis on laisse le refroidissement s'effectuer lentement, durant 8 jours environ, temps après lequel on fait sortir le creuset du four. La masse vitreuse adhérente et quelques fragments sont préparés en y pratiquant des faces latérales polies et opposées, afin de voir à l'intérieur les parties homogènes bien diaphanes, et de pouvoir scier le cristal en tranches parallèles, de manière à éliminer les parties qui pourraient être striées ou défectueuses.

On tire parti des fragments irréguliers, quand ils sont assez gros, en les faisant ramollir dans un four, puis dans une moufle, au point de pouvoir les arrondir grossièrement, puis les mouler en disques dans un moule de bronze, à l'aide d'une presse à levier; enfin on porte au four à recuire ces disques plus ou moins épais (ou cylindres courts) qui constituent le flint-glass brut prêt à être travaillé sous les formes lenticulaires usuelles.

Préparation du crown-glass. — M. Bontemps adopta la composition suivante : sable blanc, 120 kilogr.; carbonate de potasse, 35 kilogr.; carbonate de soude, 20 kilogr.; craie, 15 kilogr.; arsenic (acide arsénieux en poudre), 1 kilogr. (*). Le creuset étant disposé comme pour le flint-glass, on ajoute successivement la composition; la charge est complète au bout de 8 heures; 4 ou 5 heures après, on introduit le cylindre agitateur, et l'on brasse; on réitère le brassage d'une seule barre de 2 en 2 heures, on laisse en repos, à feu couvert, pendant 2 heures, et l'on chauffe plus fort pendant 7 heures; on procède alors au grand brassage qui dure environ une heure et quart; on laisse refroidir enfin, après avoir bouché toutes les ouvertures.

La masse et les fragments obtenus sont examinés et traités comme nous venons de le dire en parlant des produits du flint-

(*) M. Guinand emploie : sable, 400; carbonate de potasse, 160; borax, 20; minium, 20; manganèse, 1.

Digitized by Google

glass : ils peuvent servir à la confection des lentilles achromatiques (*).

Grâce à ces procédés ingénieux et simples qui ont mérité les récompenses de l'Institut et de la Société d'encouragement, l'optique obtient aujourd'hui des objectifs, même de grandes dimensions, à des prix moins élevés, et de meilleure qualité qu'autrefois.

17. Verres teints en couleurs vitrifiées et peinture sur verre.

On colore le verre de deux manières distinctes, soit dans toute sa masse, soit superficiellement. La théorie de ces opérations repose en tout cas sur la propriété que présentent les matières vitreuses, de dissoudre différents oxydes métalliques sans perdre sensiblement leur transparence.

Les oxydes de chrome Cr^2O^3 et de cuivre CuO produisent de belles colorations vertes chacune d'une nuance spéciale. Le protoxyde de fer FeO donne une couleur verte plus sombre, et le vert bouteille suivant ses proportions.

On obtient avec l'oxyde de cobalt CoO de belles nuances bleues. Le mélange d'oxyde de cobalt et de protoxyde de fer rend le verre noir; l'oxyde de cuivre Cu^2O, dans le verre, peut produire de belles nuances rouges tellement intenses que la transparence cesse presque totalement si la dose de cet oxyde est de plusieurs centièmes. Le sesquioxyde de manganèse Mn^2O^3 colore le verre en violet.

Lorsqu'on mêle au cristal en poudre fine un peu d'oxyde d'étain, qu'on imbibe le mélange d'une solution de chlorure d'or, et qu'après l'avoir desséché on le fait fondre, on obtient un verre offrant une belle couleur pourpre.

Il faut ajouter une légère dose d'azotate de potasse pour prévenir la désoxydation de certains oxydes, du sesquioxyde de manganèse, par exemple.

Le noir de fumée peut, suivant ses proportions, donner au verre des nuances variables entre le jaune clair et le jaune purpurin.

(*) On comprend qu'en rapprochant deux lentilles taillées exprès, l'une de flint l'autre de crown, ces deux verres, en raison de leurs pouvoirs de réfringence différents, qui peuvent se composer, donnent sensiblement la même convergence aux rayons colorés qui s'écartent peu de l'axe des lentilles, en sorte que, émanés d'un objet incolore, mais colorés, ils sont rendus incolores eux-mêmes : de là le nom de lentille *achromatique* donné à ce système.

Digitized by Google

On peut obtenir des nuances claires avec des oxydes qui donnent plus facilement des verres très-foncés : il suffit, dans ce cas, de superposer deux couches. D'abord on cueille dans un pot à composition incolore fondue, une masse convenable qu'on laisse se solidifier légèrement, puis on trempe dans un deuxième pot contenant la composition colorée, et l'on souffle les deux couches ensemble; on forme ainsi des manchons incolores en dedans et colorés à l'extérieur d'une couche plus ou moins mince, par conséquent d'une couleur plus ou moins claire.

Peinture sur verre. — Cette peinture en substances vitreuses s'effectue à l'aide de verre teint en masse très-fusible et réduit en poudre extrêmement fine; en général on se sert d'un mélange de 20 de silice (quartz pulvérisé), 25 d'oxyde de plomb et 10 d'oxyde de bismuth.

Quant aux oxydes colorants susceptibles d'être altérés par les oxydes de plomb et de bismuth, on emploie un mélange vitrifiable de 20 de quartz, 15 de borax, 2,5 de salpêtre et 2,5 de carbonate de chaux. Ces deux sortes de compositions étant mêlées à l'oxyde ou aux oxydes colorants doivent être fondues (dans un fourneau à moufle). Le verre coloré est réduit en poudre impalpable broyé avec l'essence de térébenthine; il forme alors la *couleur* à étendre au pinceau. Les feuilles de verre ainsi peintes peuvent supporter sans se fondre la température qui fond la couleur et la fait adhérer suffisamment à la lame ou feuille de verre qu'il s'agissait de peindre.

18. Applications du verre.

Parmi les produits que les arts chimiques livrent à la consommation, on n'en pourrait citer aucun qui, sous des formes aussi variées, fût aussi répandu que le verre chez toutes les classes de la population et qui servît à d'aussi nombreux usages. Tous les objets en verre sont tellement usuels que pour se faire une idée de leur importance, il suffirait de songer à quelles privations chacun serait condamné si ces objets ne se trouvaient à profusion dans toutes les demeures, et d'abord, si des vitres bien peu dispendieuses aujourd'hui ne permettaient, jusque dans les humbles réduits, de jouir de la lumière tout en s'abritant contre les intempéries des saisons; s'il fallait un jour se passer de ces innombrables vases qui conservent si bien nos boissons et les divers liquides alimentaires; de ces enveloppes ou lames dia-

Digitized by Google

phanes qui préservent de diverses altérations une foule de produits des arts sans les dérober à la vue, de ces oculaires au moyen desquels l'optique rend, en quelque sorte, une nouvelle vue au grand nombre de personnes chez lesquelles des circonstances naturelles ou accidentelles entravent cette précieuse faculté.

Nous ne saurions entreprendre ici d'énumérer les applications utiles du verre; nous nous bornerons à rappeler, en terminant, que toutes les sciences d'observation qui distinguent les civilisations avancées, qui étendent chaque jour nos connaissances et multiplient les jouissances de la vie; que ces sciences empruntent le secours du verre pour construire leurs appareils les plus fréquemment employés, la plupart de leurs instruments de précision, leurs ustensiles à l'aide desquels on essaye divers procédés, on apprécie par certaines réactions chimiques les qualités des matières premières, des produits fabriqués, des substances alimentaires, on parvient à découvrir les fa sifications de ces produits, à déterminer la composition des amendements, des engrais utiles à l'agriculture, on réalise enfin les conceptions auxquelles la chimie et la physique expérimentales peuvent donner un caractère positif.

Chacun sait quels beaux effets on obtient des couleurs sur verre disposées en vitraux peints, formant de gracieux ornements ou de brillants tableaux colorés, diaphanes, capables de résister aux intempéries des saisons.

19. Couverte vitreuse sur la tôle.

On est parvenu dernièrement à garantir le fer contre l'oxydation en le recouvrant d'une couleur vitreuse fondue. Ce procédé, mis en pratique par M. Paris, de Bercy, donne des objets usuels dont les formes et les destinations sont très-variées : ce sont des ustensiles, vases, marmites pour l'économie domestique, des tuyaux en tôle pour les poêles; des capsules pour les laboratoires de chimie, des feuilles à rebords pour la couverture des édifices. La tôle de fer ainsi préparée présente la plupart des conditions de solidité, de résistance et de durée annoncées par l'auteur.

Procédé de M. Paris pour vitrifier la surface du fer. — Les objets en tôle ou en fer forgé, sous les différentes formes de vases, tubes, tuyaux, plaques, barres, tringles, etc., sont d'abord

Digitized by Google

décapés à l'aide d'un acide étendu, lavés, puis séchés et enduits de gomme arabique dissoute dans l'eau, qu'on y applique avec un pinceau. On tamise alors à la surface la matière vitreuse qu'on a réduite en poudre très-fine.

Ces objets sont introduits dans un four ou une moufle chauffée de 100 à 120° centésimaux. Quand ils sont secs on les transporte dans une autre moufle, où ils sont chauffés à la température du rouge cerise, où jusqu'à ce que l'enduit entre en fusion, ce dont on s'assure en regardant à travers un trou pratiqué dans la moufle, la cornue ou le four. En cet état, ces objets sont enlevés et déposés dans une chambre close, pour éviter un refroidissement brusque par le contact de l'air libre.

Si l'enduit ainsi obtenu est imparfait, on pose une seconde couche appliquée de la même manière.

L'enduit vitreux est composé de 130 parties de flint-glass en poudre, 20 et ½ parties de carbonate de soude et 12 parties d'acide borique qu'on fait fondre ensemble dans un creuset de verrerie, préalablement enduit d'une semblable couche vitreuse graduellement fondue, afin d'éviter le mélange des corps étrangers détachés du creuset.

Cette sorte de verre, après avoir été coulée et refroidie, est réduite en poudre très-fine à l'aide de pilons d'acier et passée au tamis de soie. Le verre obtenu en cet état est prêt à être employé.

La couverte fusible appliquée sur le fer laisse voir la couleur du métal, elle ne se fendille ni n'éclate quand on expose les vases pleins d'eau ou de liquides à l'action directe du feu. Elle résiste à des changements assez brusques de température.

Les acides, lorsque la couche vitreuse ne laisse aucune solution de continuité, n'attaquent que d'une manière peu sensible le fer ainsi protégé par la couverte.

Il n'en est pas de même des solutions alcalines de soude ou de potasse, même faibles, qui peuvent par l'ébullition dissoudre de la silice et de l'acide borique en quantités notables.

Ce nouveau produit est susceptible d'applications avantageuses. Il peut se substituer au fer étamé pour un grand nombre d'usages domestiques. Sa superficie se nettoie avec grande facilité, et présente l'avantage de ne donner aucune saveur métallique aux aliments.

On peut citer, parmi les usages fréquents du fer ainsi préparé, la fabrication des tuyaux pour la fumée, qui remplacent les tuyaux ordinaires en tôle, si altérables à l'air.

Digitized by Google

On a dernièrement appliqué avec succès la couverte vitreuse de M. Paris aux cristallisoirs des acides stéarique, margarique e autres ustensiles en tôle dans les mêmes fabriques; on pourrait probablement l'employer avantageusement pour enduire les plaques et parois en fonte des presses, éviter ainsi que les acides gras les fissent oxyder : on sait que ces acides gras, se combinant avec la rouille (oxyde de fer), occasionnent des pertes notables en exigeant l'emploi d'assez fortes doses d'acide sulfurique, utile alors pour enlever l'oxyde de fer.

Digitized by Google

CÉRUSE [CARBONATE DE PLOMB].

1. ÉTAT NATUREL. — 2. COMPOSITION ET PROPRIÉTÉS. — 3. FABRICATION DE LA CÉRUSE; PROCÉDÉ HOLLANDAIS. — 4. PROCÉDÉ THÉNARD ET ROARD. — 5. PROCÉDÉ ANGLAIS. — 6. PROCÉDÉ PAR LE SULFATE DE PLOMB. — 7. EMPLOI DES RÉSIDUS. — 8. FALSIFICATION ET ESSAIS DE LA CÉRUSE. — 9. APPLICATIONS DE LA CÉRUSE. — 10. DANGERS QUE PRÉSENTENT LES MANIPULATIONS DE LA CÉRUSE. — 11. DIVERS MODES D'INTOXICATION SATURNINE.

1. État naturel.

On a rencontré le carbonate de plomb en petites masses dans plusieurs localités : en Écosse, au Hartz, en Bohême. On l'a aussi trouvé en France : dans les Vosges, à Sainte-Marie-aux-Mines; dans le Languedoc, à Saint-Sauveur; dans la Bretagne, à Poulaouen. En général, ce sel accompagne d'autres minerais de plomb et ne constitue nulle part le minerai principal. Le carbonate de plomb naturel est tantôt en cristaux réguliers dérivés d'un prisme rhomboïdal, tantôt en petites agglomérations à cassures vitreuses, parfois compacte, presque toujours blanc ou légèrement brun jaunâtre, transparent, très-réfringent; son poids spécifique varie de 6070 à 6558. Le carbonate de plomb, généralement employé dans les arts, est obtenu artificiellement et se présente en poudre très-fine ou fortement tassé en masse, conservant la forme des vases coniques où il a reçu une sorte de moulage. Depuis quelque temps les fabricants préparent en outre de la céruse mêlée et broyée à l'huile, afin d'éviter aux marchands de couleurs et aux peintres une opération assez pénible, et qui les expose à respirer une poussière vénéneuse.

2. Composition et propriétés.

Le carbonate neutre de plomb est formé de 1 équivalent de protoxyde de plomb, PbO, pesant 1400, plus 1 équivalent d'acide carbonique, $CO^2 = 275$. 1 équivalent de carbonate pèse donc 1675; est souvent mêlé, dans la céruse commerciale, avec des traces de sulfure de plomb, d'acétate tribasique ($3PbO, C^4H^3O^3 + HO$) et d'hydrate de protoxyde de plomb, 3PbO, HO, dans des proportions variables, formant quelquefois 12 à 18 centièmes du poids total.

Digitized by Google

Le carbonate de plomb est insoluble dans l'eau pure; il se dissout avec effervescence et dégagement de gaz acide carbonique, dans les acides azotique, acétique, etc. Sa solubilité dans divers acides, même dans l'eau chargée d'acide carbonique, favorise son action vénéneuse; il est décomposé par l'acide sulfhydrique et le sulfhydrate d'ammoniaque, qui, enlevant l'oxygène de l'oxyde pour former de l'eau, laissent le soufre s'unir au plomb, constituant un sulfure noir, opaque; de là, les altérations des peintures exposées aux gaz sulfurés des fosses d'aisances, du gaz d'éclairage, etc. Chauffé au rouge le carbonate de plomb se décompose en perdant son acide carbonique; si la calcination est prolongée au contact de l'air, le protoxyde absorbe de l'oxygène et se change par degrés en *mine orange* (variété la plus pure de minium).

La préparation de la céruse, qui remonte aux Grecs et aux Romains, a été décrite par Théophraste et Dioscoride. Cette industrie fut ensuite pratiquée chez les Arabes et successivement à Venise, à Krems, en Hollande, en Angleterre; introduite depuis trente ans en France, elle y a pris une telle extension qu'elle peut subvenir à la consommation totale, qui s'élève annuellement chez nous à 4 millions de kilogr.; on n'en importe plus de quantités notables et nos fabriques ont fourni à l'exportation 220793 kilogr. en 1857. Il est peu probable que la consommation s'en accroisse maintenant, car le blanc de zinc remplace avec de grands avantages la céruse sous le rapport de la salubrité des opérations dans les fabriques, de l'application des peintures et de l'inaltérabilité de la couleur en présence des émanations d'*hydrogène sulfuré* (*voy.* le chapitre suivant).

3. Fabrication de la céruse; procédé hollandais.

Les trois procédés en usage dans cette industrie diffèrent beaucoup par le mode d'opérer, quoique des réactions semblables se passent dans tous les trois. Le procédé hollandais étant celui que l'on suit plus généralement, nous décrirons d'abord ses opérations, en indiquant les perfectionnements qui diminuent l'insalubrité du travail, et qui pour la plupart sont dus à MM. Lefebvre, de Lille, Hameline et Besançon, de Paris.

Fusion et moulage du plomb. — On fait fondre le plomb dans une chaudière en fonte A (pl. XVII, fig. 1), surmontée d'une hotte en tôle A′ communiquant avec une cheminée A″ qui as-

Digitized by Google

sure la ventilation. Une porte en tôle à doubles venteaux B, ouvrant au moyen de coulisses, permet de laisser la hotte close, précaution à prendre surtout lorsque la refonte des lames oxydées répand des poussières insalubres. On ouvre la porte au moment de puiser le métal maintenu à quelques degrés seulement au-dessus du point de fusion, on le verse dans une lingotière plate, en fonte, où il s'étend en une bande mince, longue de 40 centimètres, large de 10 centimètres, épaisse de 1 à 3 millimètres. Afin de multiplier les surfaces en contact dans les réactions suivantes, M. Besançon emploie des lingotières creusées de sillons qui se croisent à angle droit : il obtient ainsi au lieu d'une lame, une grille à jour (représentée sur une grande échelle, fig. 5). Une disposition qui facilite beaucoup le moulage consiste à ranger sur une table tournante C, à pivot (fig. 1), les moules en fonte; l'ouvrier qui coule fait tourner la table à mesure qu'il remplit ces moules, qu'un aide prend, renverse et replace, en ayant toutefois la précaution de les changer dès qu'ils s'échauffent trop.

Dispositions des fosses. — Les lames ou les grilles en plomb doivent être exposées aux réactions de l'air, de l'acide acétique, de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique, qui, aidés par une température de 36 à 60°, oxydent le métal, et forment de l'acétate neutre que les progrès de l'oxydation rendent tribasique; celui-ci est alors décomposé par l'acide carbonique, forme du carbonate de plomb, puis est ramené à l'état d'acétate de plomb neutre, qui de nouveau devient tribasique à mesure que le plomb s'oxyde. Les mêmes réactions, répétées un grand nombre de fois, produisent des quantités de céruse variables suivant des circonstances accidentelles indiquées plus loin.

Les fosses *a*, *a* (fig. 2) sont rectangulaires, adossées parfois sur deux rangs composés chacun de six ou huit fosses, afin de ménager les matériaux et l'emplacement. Chacune des fosses est construite en maçonnerie solide, sur le sol ou bien à un mètre en contre-bas; ses dimensions mesurées dans l'intérieur sont 4 mètres en carré de base et 6 mètres de hauteur, ce qui donne une capacité vide de 96 mètres cubes. On remplit successivement ainsi chaque fosse : on dépose au fond, n° 1, une couche de fumier de cheval épaisse de 40 centimètres; on place dessus un lit de pots d'un litre, portant à l'intérieur (fig. 3) trois tasseaux *b*, *b*, en saillie; on garnit avec du fumier un intervalle de 25 centimètres, laissé entre les pots et les parois; dans chaque pot on

Digitized by Google

verse $\frac{1}{4}$ de litre de vinaigre commun (sauf 5 pots au moins, 10 au plus, dont 1 ou 2 au milieu et 4 ou 8 aux quatre coins sont remplis aux $\frac{3}{4}$ de leur capacité); chacun des pots *abc* (fig. 3), contenant $\frac{1}{4}$ de litre de vinaigre, reçoit en outre une lame de plomb *d*, *d'* contournée en spirale et retenue dans la moitié supérieure par les saillies internes *b*, *b*.

On couvre ensuite tout le lit de pots avec un triple ou quadruple lit de lames de plomb *e*, *e*, *e*, étendues à plat; sur ces lames de plomb on place six traverses en bois de 8 centimètres d'équarrissage, sur lesquelles on établit une plate-forme en planches rapprochées les unes des autres.

On répète les mêmes dispositions, n° 2, en posant : 1° une couche de fumier de 33 centimètres, 2° un lit de pots chargés comme dans la première couche, 3° les lits de lames de plomb, 4° des traverses et un plancher. Les couches et lits alternatifs se succèdent dans le même ordre jusqu'à ce que la fosse soit pleine; alors le dernier plancher, n° 8, doit être recouvert d'une couche d'environ 50 centimètres de vieux fumier. Il convient d'établir, pour la circulation de l'air, une communication d'une couche à l'autre, en ménageant entre elles de petites cheminées vides, alternativement d'un côté, puis du côté opposé (*voy.* la coupe, fig. 2). En outre, une embrasure de porte, régnant dans toute la hauteur au-dessus du sol, n'est fermée que par des planches disposées horizontalement et qui laissent dans leurs joints accès à l'air extérieur.

Si l'on emploie les grilles de plomb au lieu des plaques, on doit se servir de pots *a* (fig. 4), ayant une hauteur moitié moindre que les précédents. Chacun d'eux reçoit $\frac{1}{3}$ ou $\frac{1}{4}$ de litre de vinaigre, puis on place au-dessus cinq ou six lits de grilles de plomb *b*, *b*, tout le reste de l'arrimage ayant lieu comme ci-dessus; mais on économise la place, et dans la même fosse on peut introduire 18 couches au lieu de 15. Chaque pot représentant $1^{kil},5$ de plomb employé, il entre dans une fosse de 9000 à 11 000 kilogr. de plomb qui produisent de 4700 à 7600 kilogr. de céruse et laissent inattaqués 3400 à 5000 kilogr. de plomb.

On maintient les choses en cet état 30 à 35 jours, et 45 jours si, au lieu de fumier, on emploie du tan épuisé provenant des tanneries. Le rôle de ces deux agents est le même : il consiste à fournir, par la fermentation qui s'établit dans leur masse, la chaleur, l'acide carbonique et la vapeur d'eau; l'échauffement des pots qui en résulte vaporise le vinaigre (acide acétique et eau), et les

Digitized by Google

réactions indiquées ci-dessus oxydant le plomb, le convertissent par degrés en acétates monobasique et tribasique, puis en carbonate. Ces réactions sont malheureusement fort irrégulières, la température étant trop élevée au centre (90 à 100°) et l'accès de l'air difficile, tandis que près des parois le contraire a lieu. Une circulation déterminée d'air à une température de 35 à 45°, et saturée d'eau, rendrait probablement l'opération bien moins chanceuse. La tannée, ne dégageant pas de gaz acide sulfhydrique, donne une céruse plus blanche que celle obtenue sous l'influence du fumier. Lorsque le fumier renferme beaucoup d'excréments (crottin de cheval) et peu de paille, il donne lieu à un dégagement tel d'acide sulfhydrique et de sulfhydrate d'ammoniaque que le produit en céruse se trouve fortement bruni.

Démontage des couches. — Si l'on a disposé 36 fosses à fumier, on peut en charger une et en décharger une autre chaque jour. Les lames de plomb carbonatées sont enlevées de chaque lit et transportées dans de petits baquets à l'atelier où s'opère la séparation entre la portion restée métallique et la couche carbonatée friable. Au lieu de faire cette opération à la main en frappant avec des battes toutes les lames, on doit la faire mécaniquement, afin de soustraire les ouvriers à l'insalubrité des poussières plombeuses. Les plombs (lames déroulées, lames plates ou grilles) sont portés par un *monte-sac*, *bc* (fig. 6), dans un atelier où l'ouvrier prend les baquets pleins et accroche les vases vides qui redescendent; il étend les plombs sur une toile sans fin *df*, qui les conduit entre des rouleaux de bronze cannelés *f*, *f'*. Là les parties carbonatées friables sont concassées, passent au travers du blutoir *g*, tombent dans un récipient *ij*, contenant de l'eau, tandis que les lames résistent et arrivent au bout du blutoir, dans la caisse *h*, d'où on les prend pour les replacer dans les fosses ou les refondre si elles sont trop minces. Le carbonate est puisé dans le récipient du blutoir, versé dans le réservoir d'une chaîne à godets *kk'* (fig. 7), qui le monte au premier des neuf moulins à eau *l*, à meules horizontales; le produit du broyage est repassé successivement du récipient d'un moulin au moulin suivant, de manière à subir sept broyages successifs dans les neuf paires de meules (une ou deux étant toujours soit en réparation, soit au nettoyage que rendent indispensable les menus débris de plomb qui s'y fixent). La pâte liquide sortie du dernier moulin est tassée dans des pots coniques (contenant de $\frac{1}{2}$ à $\frac{3}{4}$ de litre), qui sont placés au fur et à mesure sur les tablettes *n* (fig. 8) d'un

Digitized by Google

séchoir à l'air libre. On achève la dessiccation dans les étuves à courant d'air chaud; à cet effet, on pose les planchettes chargées de pots sur les traverses en fer (solidement peintes à l'huile) de chaque étuve, jusqu'à ce que l'étuve soit complétement garnie. La dessiccation doit être graduée et il faut éviter des changements brusques de température qui feraient fendiller les pains.

Lorsqu'on ne doit pas vendre sous la forme de pains commerciaux (de 1^{kil} à 1^{kil},5), il est plus avantageux de mettre la céruse en pâte, dans des terrines plates, où les pains d'épaisseur moindre et plus régulière produisent, en un temps et un espace donnés, une plus grande quantité de céruse sèche.

On ajoute souvent une très-légère proportion d'indigo à la céruse pour détruire la teinte jaunâtre.

Mise en poudre des pains de céruse. — Les pains séchés en terrines plates sont mis en poudre, afin de préparer le mélange et le broyage à l'huile. Cette pulvérisation, dangereuse lorsqu'elle s'opère en moulins, tamis et blutoirs ouverts ou mal clos, a été rendue inoffensive par MM. Hameline et Besançon; la disposition qu'emploient ces manufacturiers est indiquée figure 9. On voit que les pains et morceaux de céruse sont dirigés d'une trémie *a*, par une toile sans fin *b*, dans une double enveloppe, et conduits dans un moulin de fonte à cannelures *d*, *e*. La poudre tombe successivement sur deux tamis à brosses *f*, *g*; les parties grossières sortent au niveau des tamis et tombent dans une caisse latérale *g'*; la poudre passée au travers des deux tamis tombe dans un récipient *h*, soit à sec, si la poudre doit être livrée directement, soit contenant de l'huile, si la céruse doit être vendue à l'état de mélange avec l'huile. Dans tous les cas l'enveloppe des moulins communique avec une chambre P, et celle-ci par un tube *n*, avec une cheminée *o*, dont le tirage entraîne les poussières avec l'air introduit par les fissures. On peut recueillir, d'ailleurs, une grande partie de cette céruse en poussière, au moyen d'une injection de vapeur, par un tube *m*, dans la chambre intermédiaire : la vapeur se condense, réunit les particules et facilite leur précipitation, évitant ainsi une déperdition notable et une cause grave d'insalubrité.

La figure 7 *bis* donne, par une coupe verticale, l'indication des détails d'un des moulins mentionnés page 803 : *a*, axe qui communique le mouvement de rotation à la meule tournante *bb*; *cc*, meule gisante; *d*, pignon recevant l'impulsion de la grande roue d'engrenage.

Digitized by Google

On obtient de la céruse plus pure en la délayant dans l'eau et séparant par trois ou quatre décantations successives les corps plus grossiers, ou la grenaille de plomb, échappés à l'action des meules.

La céruse, spontanément empâtée par l'huile d'œillette dans le récipient *h* (fig. 9), est livrée aux peintres ou marchands de couleurs, qui ajoutent au mélange de l'huile de lin siccative et un peu d'essence de térébenthine.

4. Procédé Thénard et Roard.

Thénard a indiqué et Roard a rendu manufacturier un procédé qui consiste à dissoudre de la litharge, PbO, dans de l'acide acétique (vinaigre distillé ou acide acétique de bois [rectifié]), de façon à produire une solution d'acétate de plomb tribasique, $3PbO,C^4H^3O^3$, marquant 18° Baumé, à faire passer dans cette solution un courant d'acide carbonique qui, s'unissant à 2 équivalents d'oxyde de plomb, forme avec eux 2 équivalents de céruse qui se dépose, et laisse surnager la solution d'acétate neutre, $PbO,C^4H^3O^3$; celle-ci, décantée et remise en contact avec de la litharge, reproduit de l'acétate tribasique, etc., en sorte que le même acide acétique servant dans ces réactions alternatives, il en faudrait très-peu si l'on pouvait éviter de perdre chaque fois une certaine quantité d'acétate, resté interposé dans la céruse, malgré les lavages.

Appareils pour fabriquer la céruse de Clichy. — La première opération (dissolution de la litharge par l'acide acétique) se fait dans une grande cuve A (pl. XVII, fig. 10), ayant 4 mètres de diamètre, $1^m,70$ de hauteur, pouvant contenir 20000 litres de solution à 18°. On facilite la réaction à froid de l'acide ou de l'acétate neutre sur la litharge au moyen d'un agitateur CCB; le liquide est versé par un robinet *d* dans un réservoir E, en cuivre étamé, ayant $1^m,50$ de profondeur, 2 mètres de large et 3 mètres de longueur, contenant 19000 litres; le plomb métallique, le fer, le cuivre, un peu de chlorure d'argent et d'autres matières insolubles s'y déposent; le liquide clair est décanté dans un récipient *ff*, ayant 6 mètres de long, 3 mètres de large, 60 centimètres de profondeur; rempli à $0^m,5$, il contient 9000 litres. Ce récipient est muni d'un couvercle fermant et maintenu avec des agrafes tout autour; sur ce couvercle sont soudés 800 tubes qui le traversent, plongeant de 33 centimètres dans le liquide et

Digitized by Google

s'élevant au-dessus du couvercle où ils sont fixés dans 20 embranchements; ils communiquent tous entre eux par un gros tube commun *gg*, qui est en relation avec une cagniardelle soufflante *ij*. Cette machine aspire l'acide carbonique produit par la décomposition de la craie en morceaux (2 mesures $\frac{1}{2}$) à l'aide du coke (1 mesure). Un petit four à chaux DD, ayant 2 mètres de hauteur, 70 centimètres de plus grand diamètre, opère cette décomposition; on y met six charges par jour, donnant l'acide carbonique que la cagniardelle aspire par le tube *k*, en faisant passer l'air dans le four; d'un autre côté, on obtient en résidu de la chaux vive, grasse (*).

Au bout de 12 ou 14 heures, lorsque la précipitation du carbonate de plomb est finie, on laisse déposer quelques instants, on décante dans un réservoir *m* le liquide clair (acétate neutre), dont la densité s'est abaissée de 18 à 5°; une pompe *p* le remonte dans la cuve à dissolution A; on délaye, puis on fait couler le dépôt dans un réservoir *o*, et l'on peut recommencer une décomposition de sous-acétate par l'acide carbonique.

Le carbonate de plomb doit être lavé à trois eaux dont la plus forte est réunie au mélange contenu dans la cuve à litharge. Ce dépôt est ensuite empoté, séché, etc., comme on le fait pour la céruse hollandaise.

Je me suis assuré qu'on peut supprimer le travail de l'agitation mécanique dans la cuve, en remplaçant cette manipulation par une simple filtration à froid de la solution d'acétate de plomb, neutre, sur de la litharge dans un cylindre en cuivre étamé, construit comme les filtres à *noir animal* (charbon d'os) en grains.

La céruse de Clichy est formée de 2 équivalents de carbonate de plomb, 1 équivalent de protoxyde de plomb et 1 équivalent d'eau ($2CO^2,PbO$) + PbO.HO. Le maximum de produit dans le rapport de 3 équivalents de plomb, 3900 : 4862,5, serait de 124,66 de céruse pour 100 de métal employé.

La composition de la céruse hollandaise est variable; on la considère comme étant formée de 3 ou 5 équivalents de carbonate de plomb, 1 équivalent de protoxyde et 1 équivalent d'eau;

(*) L'acide carbonique fut d'abord obtenu par la combustion du charbon de bois; le moyen économique que nous venons de décrire a été mis en usage par Roard, d'après le conseil de M. Dumas.

Digitized by Google

dans ce dernier cas, 100 de plomb métallique produiraient 126 de céruse (*).

Composition du produit des deux procédés. — La céruse de Clichy obtenue à froid, dans des solutions étendues, graduellement affaiblies, est formée de lamelles irrégulières moins divisées, dont la superposition offre moins d'opacité que les particules plus fines de la céruse préparée par le procédé hollandais. Les conditions ne sont pas les mêmes, en effet, car cette dernière céruse se forme à chaud (36 à 80°) par la réaction de l'acide carbonique sur l'acétate tribasique en solution concentrée ou seulement humectée, quelques particules de sulfure de plomb interposées rendent l'opacité plus grande. Il suffit de ces différences pour que la céruse des fosses soit plus opaque et *couvre*, à poids égal, des superficies plus étendues; de là vient la préférence que les peintres lui donnent. La céruse de Clichy présente, de son côté, l'avantage d'une blancheur souvent plus complète, qui motive son emploi dans quelques applications spéciales.

Il paraît que M. Pallu, mettant en pratique des indications de M. Dumas, a obtenu des céruses ayant toutes les qualités désirables, en faisant agir à chaud l'acide carbonique sur une solution d'acétate tribasique concentré.

5. Procédé anglais.

On réunit des conditions analogues dans un procédé qui consiste à humecter de la litharge broyée avec 1 pour 100 d'acétate de plomb dissous; on fait passer, à l'aide de ventilateurs aspirant et refoulant, un courant d'acide carbonique provenant de la combustion du coke et de la préparation de la chaux; on facilite la réaction à l'aide de râteaux mus dans des auges en schiste qui contiennent le mélange. Ce procédé, mis en pratique en Angleterre, paraît avoir donné de bons résultats dans les localités où, la houille étant à très-bas prix, la force mécanique est peu dispendieuse : on comprend qu'ici encore les réactions qui transforment alternativement l'acétate neutre en acétate tri-

(*) Il est très-probable que dans la céruse par le procédé anglais et dans celui-ci il se rencontre un hydrate de protoxyde de plomb, tribasique, qui se forme constamment lorsqu'on laisse cristalliser spontanément (en octaèdres réguliers) un sel de plomb décomposé par un équivalent d'ammoniaque ($3PbO,HO$). Voy. *Recueil des savants étrangers* de l'Académie des sciences, tome IX, p. 173 à 178; et les *Annales de chimie*, 1866.

Digitized by Google

basique, celui-ci en carbonate et acétate neutre, et, en somme, toute la litharge en carbonate, sont du même ordre que celles qui ont lieu dans les deux vases séparés de la fabrication de Clichy.

6. Procédé par le sulfate de plomb.

Un cinquième procédé consiste à transformer le sulfate de plomb en carbonate par un carbonate alcalin. J'ai fait en grand une opération de ce genre en décomposant à froid le sulfate de plomb par une solution de carbonate d'ammoniaque brut à 5 ou 6° Baumé (la réaction est instantanée dès que les particules sont assez fines) : la division du sulfate fut obtenue dans le liquide même en renfermant le mélange avec des billes de biscaïens en fonte dans un cylindre tournant; le mélange fluide se renouvelait en entrant par un bout de l'axe creux et sortant par l'autre bout après avoir passé au travers d'une toile métallique fine tendue sur un cercle et formant un diaphragme perpendiculaire à l'axe, de telle sorte que tout ce qui était décomposé passait, tandis que les parties non divisées au point convenable restaient exposées à l'action du cylindre broyeur. On laissait déposer le carbonate, et l'on soutirait la liqueur contenant le sulfate d'ammoniaque; ce sel était extrait par évaporation et cristallisation (ou précipitation à chaud), ou encore la solution était directement décomposée par l'hydrate de chaux. On pouvait obtenir du carbonate de plomb moins coloré en séparant le sulfhydrate d'ammoniaque par une première addition de 2 ou 3 centièmes de sulfate de plomb : il se précipite un sulfure de plomb noir, et le liquide décanté s'employait pour les réactions ci-dessus décrites.

On a depuis remplacé le carbonate d'ammoniaque par un carbonate de soude, et le cylindre broyeur et tamiseur par des moulins superposés et broyant à l'eau; la réaction qui se passe est la même; le sulfate de plomb, PbO,SO^3, décomposé par 1 équivalent de carbonate de soude, NaO,CO^2, donne du sulfate de soude dissous, NaO,SO^3, et du carbonate de plomb précipité, PbO,CO^2; à ce dernier, lavé complétement, on ajoute 1 pour 100 d'acétate tribasique; on l'entasse dans des pots et on le met sous l'une des formes des céruses usuelles dont il offre les caractères. Quant au sulfate de soude, on extrait celui que contiennent les premières eaux; les deuxièmes servent à commencer un autre lavage. On jette les eaux faibles, le sel qui s'y trouve

Digitized by Google

ayant trop peu de valeur pour être extrait avantageusement par évaporation.

Cette fabrication est économique dans les localités où le sulfate de plomb, résidu des fabriques d'indiennes (et provenant de la décomposition du sulfate d'alumine ou de l'alun par l'acétate de plomb), est à bas prix.

7. Emploi des résidus.

Dans le procédé hollandais les résidus se composent des *fumiers secs* retirés de chaque opération et des bois (poutrelles et planches) altérés après avoir servi quatre, cinq ou six fois; on utilise les premiers en agriculture, comme succédanés des fumiers longs ou litières, pour abriter certaines cultures (les artichauts, par exemple) de la gelée. A volume égal, le fumier résidu préserve bien mieux, et, coûtant moins, il est économique; le fabricant, d'un autre côté, ne retire qu'une faible partie de sa dépense, car le poids du fumier neuf qu'il a employé est réduit des 8 dixièmes par la fermentation et la dessiccation lorsqu'il est retiré des fosses.

On peut employer avantageusement, comme engrais, ces fumiers à la condition de les imprégner d'urine qui rétablisse la fermentation devenue très-difficile par la perte des matières les plus altérables.

Les bois au bout de quatre ou six opérations, suivant leur épaisseur, sont désagrégés et offrent l'apparence d'un charbon. J'ai reconnu qu'ils sont alors transformés en acides bruns dont une partie, saturée d'ammoniaque provenant du fumier, est soluble dans l'eau; les autres acides bruns sont solubles partie dans l'ammoniaque, partie dans la potasse. Il reste peu de tissu organique; mais celui-ci présente surtout la cellulose injectée de matière azotée qui entoure les fibres ligneuses.

Voici la composition immédiate que j'ai trouvée en analysant ces bois assez fortement *carbonisés*, fendillés, noirs, friables, nommés *charbon* des cérusiers, qui, en réalité, ne renferment pas de véritable charbon isolé.

Acides bruns	soluble à l'eau	22,5	83	93,6
	soluble dans l'ammoniaque	21,5		
	insoluble à l'eau et à l'ammoniaque, soluble dans la potasse	39		
Acétate d'ammoniaque			1	
Tissu végétal non dissous			9,6	
Sable, terre, sulfure de plomb, etc.				6,4

Digitized by Google

L'ensemble des matières composant la substance organique renfermait 8 centièmes d'azote, et, déduction faite de cet élément, était représenté par $C^{60}H^{2}O^{27}$, ou par du bois ayant perdu de l'eau et de l'oxygène.

En définitive, ces bois désagrégés peuvent servir de combustible ou être carbonisés en vase clos, en donnant des produits ammoniacaux utilisables.

Dans le traitement par le procédé de Clichy on obtient parfois (suivant la nature des litharges), dans le résidu non dissous par l'acide acétique, une proportion de chlorure d'argent assez forte pour en extraire avec profit l'argent métallique.

8. Falsification et essais de la céruse.

Lorsqu'on achète la céruse à des prix inférieurs au cours des produits purs, on doit s'attendre à y rencontrer certains mélanges qui permettent de vendre à bas prix; dans ce cas, il est utile de vérifier si les mélanges ne contiennent pas les matières étrangères en proportions trop fortes.

Les mélanges les plus ordinaires contiennent les uns du sulfate de baryte, les autres du sulfate de plomb. En traitant ces mélanges par l'acide acétique on dissout tout le carbonate : l'acide carbonique se dégage et le liquide retient dissous l'acétate de plomb formé; la totalité du sulfate de baryte et la presque totalité du sulfate de plomb restent insolubles. On peut donc constater leur poids. On pourrait savoir si la portion non dissoute contient du sulfate de plomb, ce sel donnant lieu, avec un sulfure alcalin, à la formation du sulfure (noir) de plomb. Si le mélange contenait les trois sels, on pourrait déterminer la proportion du sulfate de plomb, en faisant bouillir avec une solution de carbonate de soude ou de potasse : il se formerait alors un sulfate alcalin soluble, qu'on séparerait par filtration et lavage; puis on précipiterait à l'aide d'une solution barytique tout l'acide sulfurique, dont on connaîtrait l'équivalent en sulfate de plomb, par le poids du sulfate de baryte obtenu. Quant au résidu insoluble après l'ébullition avec le carbonate alcalin, s'il contenait du sulfate de baryte, on le séparerait en traitant par l'acide acétique qui le laisserait insoluble. Si enfin la céruse contenait du carbonate de chaux, on s'en assurerait facilement en dissolvant les deux carbonates par l'acide acétique, séparant le plomb par un sulfure alcalin; filtrant et précipitant alors la chaux par un oxa-

Digitized by Google

late soluble. L'oxalate de chaux recueilli sur un filtre brûlé, transformé en sulfate par l'acide sulfurique et calciné, permettrait de prendre le poids du sulfate de chaux et d'en conclure l'équivalent du carbonate de chaux.

9. Applications de la céruse.

La presque totalité de la céruse s'emploie dans la peinture, et l'on n'en consomme que des quantités fort restreintes pour fabriquer la mine orange (minium pur) et pour préparer quelques sels de plomb pur. Quelquefois aussi on fait entrer directement la céruse dans les mélanges destinés à former la *composition* des cristaux, des couvertes et des couleurs vitrifiables. Le carbonate de plomb servait naguère à fournir l'acide carbonique dans les analyses; on préfère maintenant le bicarbonate de soude, qui est moins cher et dégage plus facilement un plus grand volume de gaz acide carbonique (*voy.* p. 410 et 411).

10. Dangers que présentent les manipulations de la céruse.

Les ouvriers qui fabriquent la céruse et les peintres qui l'emploient sont exposés à ces coliques saturnines très-graves, dont les effets se prolongent et parfois sont mortels. Des lotions et des bains sulfureux (*) fréquents peuvent arrêter l'intoxication en transformant sur la peau le carbonate en sulfure; on enlève ce sulfure avec du savon vert, et l'on réitère une ou deux fois cette double opération. Il est rare toutefois que les hommes exposés aux funestes effets de la céruse veuillent s'astreindre à de pareils soins; d'ailleurs les poussières plombeuses qui pénètrent à l'intérieur produisent des désordres que l'on ne peut guère prévenir complétement.

11. Divers modes d'intoxication saturnine.

Le carbonate de plomb se forme parfois dans des bassins et tuyaux, surtout lorsque ce métal contient des alliages irrégulié-

(*) On désigne sous le nom de *bains sulfureux* les solutions de sulfures alcalins. On peut préparer économiquement le sulfure de sodium en décomposant dans un four à réverbère semblable à celui que l'on emploie dans la fabrication de la soude, le sulfate de soude par 10 à 12 centièmes de son poids de charbon.

Digitized by Google

rement disséminés et que l'eau aérée renferme de l'acide carbonique et des traces d'acide acétique : dans ces circonstances l'eau peut contenir des quantités sensibles de carbonate et d'acétate de plomb, et devenir insalubre au point d'occasionner des effets toxiques. Les boissons légèrement acides : le cidre, la bière, la piquette, attaquent, oxydent et peuvent ainsi dissoudre le plomb qui forme les réservoirs, tubes, etc.; ce métal est aussi parfois attaqué par les eaux potables lorsque ces eaux proviennent des pluies (rassemblées sur les toits, terrasses, ou s'écoulant sur un terrain sableux); en un mot, elles sont presque aussi pures que l'eau distillée. C'est ce qui est arrivé, en 1850, dans une circonstance où presque toute une famille et les personnes qui habitaient avec elle le château de Claremont (en Angleterre) faillirent être mortellement empoisonnées. Les eaux potables qui contiennent même en faibles quantités (25 à 30 cent-millièmes) des sels en solution, notamment des sulfate et carbonate de chaux, n'attaquent pas les vases de plomb où elles séjournent. Toutefois, j'ai reconnu que, si l'on frotte avec une brosse ou un corps dur le plomb en contact avec ces eaux, le métal est attaqué : sous l'influence de l'air et de l'acide carbonique contenus dans ce liquide, il se produit de l'oxyde de plomb hydraté, puis du carbonate de plomb, l'un et l'autre doués d'action vénéneuse. Dans toutes ces circonstances, l'intoxication saturnine est d'autant plus dangereuse que souvent elle se prépare très-lentement par une accumulation quotidienne de l'agent délétère dans l'organisme, puis tout à coup, lorsque la dose atteint un certain terme, l'empoisonnement se déclare avec un ensemble de phénomènes morbides, dont il est parfois difficile d'enrayer la marche et de prévenir la terminaison fatale.

Digitized by Google

FABRICATION DU BLANC DE ZINC.

1. HISTORIQUE ET FABRICATION DU BLANC DE ZINC. — 2. NOUVELLES DISPOSITIONS DES USINES. — 3. SYSTÈMES DE LÉVIGATION. — 4. FABRICATION DES COMPOTES. — 5. PROCÉDÉ SUIVI DANS L'USINE DE GRENELLE. — 6. PRÉPARATION DES PEINTURES AU BLANC DE ZINC. — 7. SICCATIFS DU BLANC DE ZINC. — 8. COULEURS A L'HUILE EN PÂTE ET PEINTURE PRÊTE A EMPLOYER. — 9. COULEURS USUELLES AU BLANC DE ZINC. — 10. APPLICATIONS DES PEINTURES A L'HUILE SUR DES OBJETS EN ZINC. — 11. PRIX DE REVIENT COMPARÉS DU BLANC DE ZINC ET DE LA CÉRUSE. — 12. SALUBRITÉ DANS LES USINES ET DANS L'EMPLOI. — 13. APPLICATIONS. — 14. DURÉE. — 15. NOUVELLES PEINTURES ÉCONOMIQUES.

1. Historique et fabrication du blanc de zinc.

Bien que les perfectionnements que nous venons d'indiquer eussent, dans ces derniers temps, considérablement amoindri les dangers de la préparation de la céruse, il restait encore des causes d'insalubrité dans la fabrication ainsi que dans l'emploi et le grattage des peintures. Courtois, préparateur au laboratoire de l'Académie de Dijon, dès 1780, avait proposé la substitution de l'oxyde de zinc au carbonate du plomb. Guyton Morveau, en 1783, dans une dissertation (*Mémoires de l'Académie de Dijon*), établit les avantages de la peinture au blanc de zinc sous le rapport de l'hygiène comparativement avec la peinture à la céruse. Il avait dès lors préparé l'oxyde de zinc par voie humide et par combustion du métal à l'aide d'un creuset couché dans l'échancrure d'un four à réverbère; il séparait les *fleurs* de zinc (oxyde) des parcelles métalliques au moyen d'un lavage à l'eau. Sa fabrication fut établie en employant des fourneaux assez convenables, et plusieurs applications à la peinture furent réalisées.

En 1796, Atkinson, de Liverpool, prit une patente pour la même industrie, qui fut entravée en France comme en Angleterre par diverses causes. Ces divers essais étaient tombés dans l'oubli, lorsque M. Leclaire, ancien ouvrier, entrepreneur de peinture, s'en occupa de nouveau en 1849 avec plus de succès : on lui doit la fondation définitive de l'industrie du blanc de zinc et des couleurs ayant cet oxyde pour base.

L'industrie du blanc de zinc est remarquable tout à la fois par sa grande importance et son extrême simplicité.

Le zinc métallique en saumon constitue sa matière première et il suffit d'échauffer le métal au point de le volatiliser, puis

Digitized by Google

d'enflammer sa vapeur pour obtenir dans le courant d'air une poussière fine d'oxyde blanc qui forme le produit fabriqué ($Zn + O = ZnO$), l'équivalent du zinc étant de 406,6, l'oxyde de zinc est de 506,6, et 100 de zinc produisent théoriquement 125 de blanc de zinc.

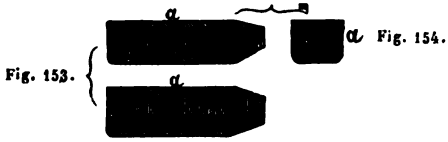
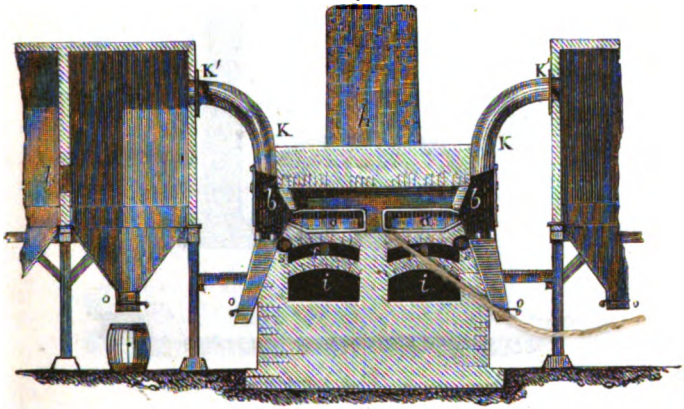


Fig. 153. Fig. 154.

Fig. 155.



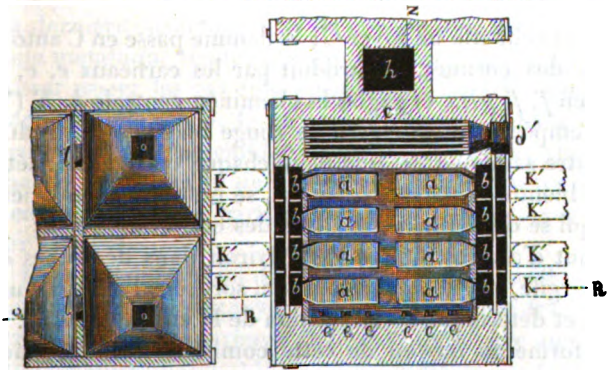


Fig. 156.

On voit (fig. 153 à 159) les premiers ustensiles, fours et appareils au moyen desquels on a réalisé ces opérations.

Les vases distillatoires (fig. 153 et 154) offrent des dispositions

Digitized by Google

analogues à celles des retortes à gaz : ce sont en effet des cylindres déprimés en terre à creusets de verrerie, dont les coupes (fig. 153) et l'élévation (fig. 154) montrent la forme ; leur longueur est d'environ 70 centimètres, la largeur de 25 centimètres, la hauteur de 16 centimètres, l'épaisseur des parois de 3 centimètres ; une embouchure *b*, large de 10 centimètres, haute de 5 centimètres, sert à charger les saumons et laisse exhaler la vapeur de zinc.

Ces sortes de cornues sont disposées au nombre de huit ou dix sur deux rangs, adossés (fig. 155, 156 et 157) dans un four

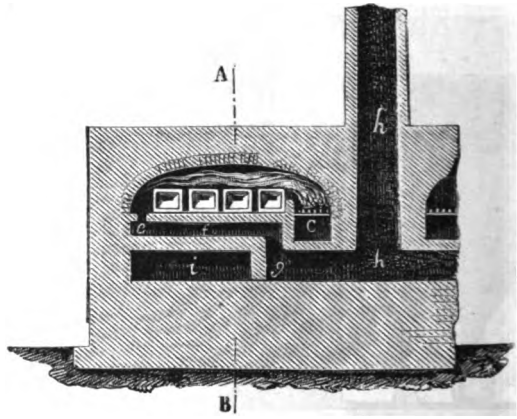


Fig. 157.

à réverbère que chauffe un foyer C ; la flamme passe en C autour et au-dessus des cornues, s'introduit par les carneaux *e*, *e*, *e*, au-dessous en *f*, *f*, *g*..., et gagne la cheminée centrale *h*, *h'* (*). Lorsque la température est élevée au rouge blanc, on introduit trois ou quatre saumons de zinc dans chaque cornue ; le métal fond, entre bientôt après en ébullition, se réduit graduellement en vapeur qui se dégage par l'orifice *b* des cornues.

Un courant d'air échauffé à 300° environ dans des tubes en fonte ou en argile, par la chaleur perdue, sort sous l'embouchure des cornues et détermine la combustion de la vapeur de zinc.

L'oxyde formé au moyen de cette combustion est entraîné par le mouvement des gaz, passe dans les tubes K, K', qui

(*) Ces cornues pourraient être chauffées comme les retortes à distiller la houille des usines d'éclairage au gaz.

Digitized by Google

surmontent les embouchures. La matière blanche pulvérulente se dépose ensuite dans les chambres *l*,... qu'elle parcourt successivement du haut de l'une au bas de l'autre, alternativement à l'aide des ouvertures de communication entre elles.

Les figures 158 et 159 montrent ces dispositions générales : A, fourneau des huit cornues; B, tubes conduisant aux chambres.

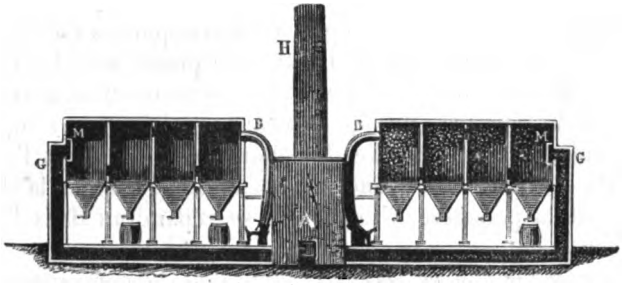


Fig. 158.

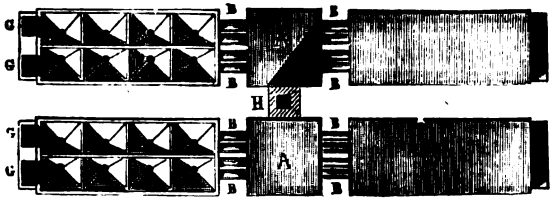


Fig. 159.

La dernière ouverture M... de chaque série est recouverte d'une toile métallique tendue sur un châssis en fer et assez large pour laisser passer les gaz tout en retenant l'oxyde; on peut ajouter dans les conduits G, G, qui ramènent l'air dans la cheminée H, deux autres toiles semblables, en ménageant un regard vis-à-vis chacune d'elles, afin de vérifier de temps à autre si les mailles s'engorgent par les particules d'oxyde, les nettoyer et les changer au besoin.

Le blanc de zinc est de belle qualité dans toutes les chambres lorsque le métal employé ne contient que des traces de métaux étrangers; il ne se trouve de qualité inférieure que dans le premier récipient *o* (fig. 155), immédiatement au-dessous de l'embouchure, parce que quelques oxydes étrangers s'y mêlent, entraînant des parcelles de zinc condensé à l'état métallique; on doit tamiser et laver ce produit pour le consacrer aux peintures communes.

Digitized by Google

L'oxyde de zinc étant fixe ne peut qu'être entraîné mécaniquement par le mouvement des gaz; on comprend donc comment il se fait que les particules adhérentes par contact aux bords des embouchures des cornues en retiennent d'autres, et sous diverses formes irrégulières, tubulaires parfois, obstrueraient bientôt le passage, si l'on ne dégageait fréquemment ces embouchures à l'aide d'une tige de fer.

L'oxyde de zinc déposé dans les autres parties de l'appareil est facilement recueilli, car il suffit de placer sous les trémies qui terminent le fond de ces chambres, un sac ou un baril, puis d'ouvrir le registre pour qu'aussitôt le récipient se remplisse; il convient d'envelopper l'embouchure de la trémie et l'ouverture du tonneau d'une toile serrée, afin d'empêcher la déperdition de la poussière d'oxyde qui se répandrait dans l'air de l'atelier.

Lorsque l'oxyde est recueilli, on doit le comprimer pour réduire son volume, diminuer ainsi le prix relatif des emballages et rendre les chargements moins volumineux; on y parvient sans peine, soit en le piétinant dans le baril (*), soit en présentant à tour de rôle chaque baril ouvert sous une presse à vis en fer, terminée par un boulon qui tourne librement au milieu d'un disque; on remplit et l'on presse à plusieurs reprises de façon à faire tenir la plus grande quantité possible du produit avant de foncer le baril.

Trois appareils, dont chaque four contient huit cornues, peuvent ensemble produire (à 300 kilogr. d'oxyde de zinc chacune) 300×24 ou 7200 kilogr. par jour; si l'on n'éprouvait de déchets, 100 kilogr. de zinc donneraient (dans le rapport de 406,6 équivalent du métal à 506,6 équivalent de l'oxyde) 124,58 de blanc de zinc; mais on n'en recueille que 112 environ.

2. Nouvelles dispositions des usines.

Le système de fours à foyer transversal et à cornues disposées horizontalement et chauffées par la flamme réverbérant sous une

(*) L'ouvrier qui doit tasser ainsi l'oxyde se tient debout dans le baril, s'appuyant sur un pilon en bois et piétinant le produit à mesure qu'un autre ouvrier ajoute de nouvelles quantités d'oxyde.

Les pieds peuvent être enveloppés de plusieurs doubles de linge, afin de rendre le piétinement plus efficace et moins pénible pour l'homme qui l'effectue.

Digitized by Google

voûte, semblable à celui que nous venons de décrire, s'emploie en France (à Tours), à Liége et à Borbeck, en Prusse.

Les fours que nous allons décrire maintenant sont construits d'après la méthode silésienne. Leur foyer est situé longitudinalement dans l'axe du four, entre deux doubles rangées de dix cornues chacune, disposées par paires, l'une superposée à l'autre dans une espèce de niche.

Les figures 160 et 161 ci-dessous montrent une des cornues par deux coupes verticales, la première suivant sa longueur, la seconde suivant sa largeur; les dimensions à l'intérieur sont

Fig. 160.

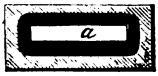


Fig. 161.

de 1 mètre 6 centimètres de long, 32 centimètres de large, 10 centimètres de haut. Les dimensions extérieures des cornues sont 1 mètre 10 centimètres et 40 centimètres; l'épaisseur du fond ou sol de la cornue est de 3 centimètres; l'épaisseur du haut ou fond supérieur est de 2 centimètres; elle pèse desséchée 45 à 48 kilogr. (les cornues de la deuxième rangée supérieure n'ont qu'une épaisseur de 2 centimètres à 2 centimètres et demi); l'embouchure *a*, par laquelle on charge les saumons et qui laisse sortir la vapeur de zinc, présente une section de 24 centimètres de largeur sur 4 centimètres de hauteur.

La figure 162 indique, par une coupe verticale en avant des cornues, la disposition des cornues *a*, *a* par paires; chaque cornue est supportée en avant et en arrière de façon à laisser la surface de son fond en contact avec la flamme qui doit envelopper toute la cornue. On a modifié dernièrement les supports en brique de chaque cornue supérieure : au lieu de faire porter le poids sur la première cornue, on a construit des briques formant un arc de voûte dont les pieds-droits reposent sur la sole du four, laissant entre eux un passage libre pour la cornue inférieure; en sorte qu'il devient facile de retirer ou de remplacer celle-ci sans être obligé de soulever la cornue qui se trouve au-dessus.

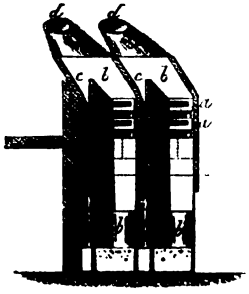


Fig. 162.

Digitized by Google

La même figure montre la coupe de deux des guérites, en avant des cornues : on voit que la première case *b*, directement correspondante aux deux cornues, peut recevoir à sa partie inférieure, dans un vase en tôle, l'oxyde lourd et les parties métalliques échappées à la combustion ; tandis que l'oxyde léger, entraîné par le courant d'air, s'élève vers l'embouchure *d* des conduits coniques en argile, auxquels s'adaptent les tubes en tôle réfrigérants figurés plus loin.

La partie supérieure *b* des guérites, ainsi que les conduits coniques, sont inclinés, afin que tout l'oxyde qui, après s'être élevé au-dessus du petit mur vertical, entre *b* et *c*, peut retomber, soit recueilli à part, dans un récipient en tôle *c*, à la partie inférieure du conduit formé entre le petit mur et la paroi extérieure de la guérite voisine ou du fourneau ; l'avantage de cette disposition consiste à fractionner le produit, de telle sorte que la portion retombée en *c*, exempte de zinc métallique, soit recueillie séparément, au lieu de se mêler avec celle qui se rassemble en *b* et que l'on est obligé de soumettre à des lavages, pour la débarrasser des portions métalliques ou incomplétement oxydées, qui tombent directement de la bouche des cornues.

Chacune des guérites, en avant de la niche qui renferme deux cornues, est munie d'une porte en fonte à gonds sur une forte armature en fer ; cette porte, assez grande pour livrer passage aux cornues à remplacer, s'ouvre rarement (environ une fois en huit ou quinze jours, les cornues pouvant durer quinze jours environ) ; deux petites portes y sont pratiquées, correspondantes à l'embouchure des cornues, et servant à les charger d'heure en heure avec des saumons plats de zinc qui remplacent le métal volatilisé. Au milieu de ces petites portes, une ouverture sert à observer la combustion de la vapeur de zinc et à passer un ringard à l'aide duquel on nettoie l'embouchure des cornues des bavures et formations tubuleuses métalliques.

Chaque cornue du bas doit être entretenue chargée environ de 40 kilogr. de zinc ; celle du deuxième étage, recevant 60 kilogr. en moyenne, on ne doit pas attendre qu'une charge soit volatilisée pour en introduire une autre, car il importe d'éviter un trop fort refroidissement au moment des charges ; ces cornues peuvent fournir chacune à la distillation et à la combustion 300 à 350 kilogr. en 24 heures, la consommation du combustible étant de 40 à 45 kilogr. de houille pour 100 kilogr. de zinc

Digitized by Google

distillé et brûlé. On voit que la combustion du zinc en vapeur s'effectue dans chacune des guérites correspondantes à une paire de cornues.

La figure 163 ci-dessous indique, par une coupe longitudinale au milieu des grilles, la disposition générale du fourneau.

A, cendrier voûté dans lequel un ouvrier, garanti de la réverbération du feu par un chapeau à très-larges bords, débarrasse, à l'aide d'une pique ou tisonnier, la grille des cendres et menues scories obstruant le passage de l'air.

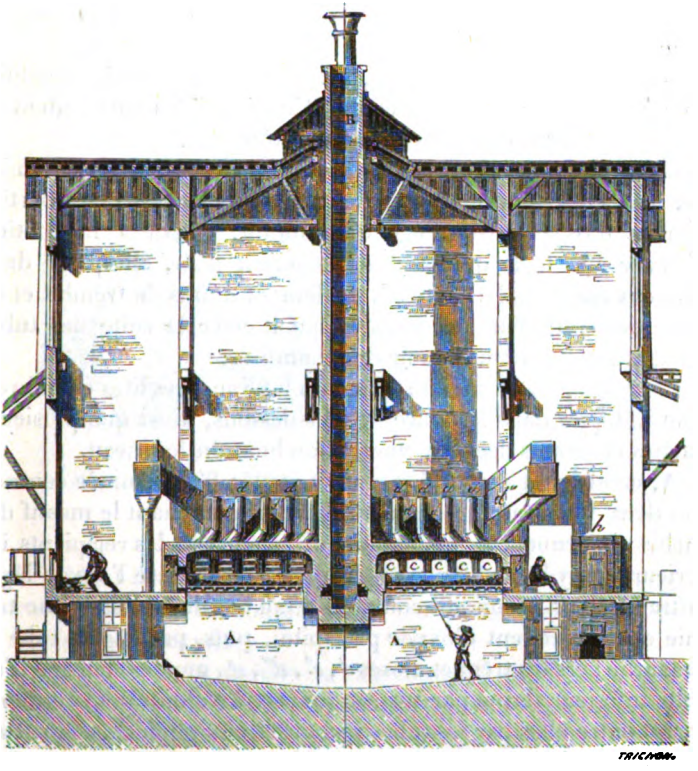


Fig. 163.

A l'une des extrémités prolongées de la voûte et du cendrier, on remarque la porte du foyer et le cendrier et l'un des fours destinés à la *cuisson* des cornues; près de ce four, comme à l'autre extrémité, se trouvent les portes vitrées communiquant avec la chambre également sous le sol, qui contient les premiers ré-

Digitized by Google

cipients de l'oxyde et des parties métalliques émanées des cornues.

Au-dessus du cendrier se trouvent les grilles des deux foyers et les portes *b*, *b* par lesquelles l'ouvrier chauffeur jette la houille; l'adresse que cet ouvrier acquiert par un exercice habituel est si grande qu'il parvient à charger d'une manière égale la grille sur toute son étendue de 3 mètres.

Au-dessus de chaque grille, on voit le massif de maçonnerie sur lequel s'élèvent les cinq niches *c*, *c*, *c*, *c*, *c*, renfermant chacune deux cornues superposées, autour desquelles la flamme circule pour se rendre par des carneaux sous la partie antérieure de chaque cornue inférieure, dans la cheminée centrale B.

On peut encore remarquer, sur la même figure, les conduits coniques en terre et les tubes en tôle d'' qui les surmontent et aboutissent à un conduit commun en tôle *d*, *d*.

Ce conduit est muni, à sa partie inférieure, de larges trémies par lesquelles tombent, dans des récipients spéciaux, les parties lourdes d'oxyde précipitées du courant. Quant à la portion d'oxyde plus léger qu'entraîne le courant d'air, elle passe dans les deux conduits latéraux d''', également munis de trémies et de récipients intérieurs et communiquant avec la suite des tubes réfrigérants circulant autour des chambres.

Ces tubes, accolés à l'un des murs latéraux desdites chambres, sont indiqués dans la figure 164 ci-dessous, ainsi que plusieurs parties ci-dessus décrites, vues ici au bout du fourneau.

A, cendrier et son prolongement voûté; B′, cheminée centrale des deux fourneaux; B, portion du four contenant le massif des niches et cornues; c' c', conduits dirigeant vers les récipients inférieurs l'oxyde lourd et vers la partie supérieure l'oxyde léger entraîné dans le conduit commun *d* (au bas duquel sont une trémie et un récipient d'oxyde précipité), puis, par le gros tube d' recourbé vers les trémies closes e', e'', e''', e^4, munies chacune d'un tube inférieur fermé par un sac (ouvert à volonté) et communiquant entre elles par les tubes recourbés en siphon d'', d''', d^4, d^5; la dernière dirigeant par un tube *f* la portion de l'oxyde encore entraîné par le courant d'air vers l'extrémité des chambres les plus éloignées du fourneau.

On doit remarquer, dans cette disposition générale, que tous les tubes et conduits assemblés entre eux et les trémies, à angles aigus, offrent une pente assez rapide pour que l'oxyde qui s'y dépose ne puisse s'accumuler ni les obstruer, mais

Digitized by Google

tombe continuellement dans les trémies d'où on le retire très-facilement.

Les tubes en siphon *d''*, *d'''*.... peuvent être disposés par paire,

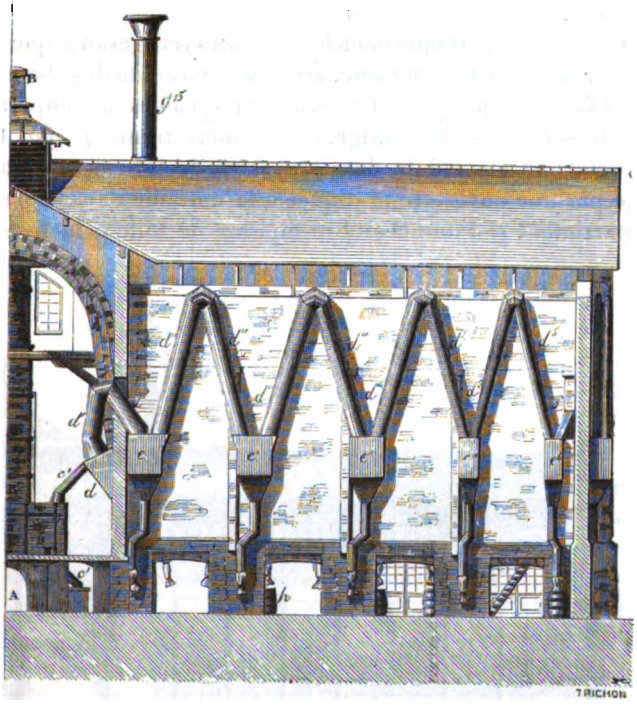


Fig. 164.

s'assemblant dans chaque trémie afin d'augmenter la surface de refroidissement et de contact ou de frottement qui hâte le dépôt et la chute de l'oxyde.

On peut suivre la marche de l'air chargé d'oxyde en jetant les yeux sur la figure 165 ci-contre, montrant, par une coupe, l'intérieur des chambres.

Nous ferons remarquer d'abord les dispositions déjà décrites que cette figure rappelle : A, cendrier du fourneau distillatoire; on voit, dans le massif en briques de ce fourneau, la section du conduit qui règne sous la partie antérieure des cornues, et dans lequel aboutit le carneau pratiqué sous chacune de ces cornues afin de répartir également la flamme qui se dirige par le conduit *horizontal* vers la cheminée centrale B. On voit aussi les tubes

Digitized by Google

c', c'' adaptés aux guérites conduisant vers le bas l'oxyde lourd, et vers le haut l'air et l'oxyde léger, qui cheminent par le conduit commun d pour se rendre autour de la chambre, dans les trémies et paires de tubes en siphon dessinés sur la figure précédente.

C'est après ce parcours dans lesdits tubes réfrigérants que l'air, encore chargé d'oxyde de zinc, arrive à l'extrémité des chambres, vers la façade opposée au fourneau, et qu'alors la température s'est abaissée à + 50° centigr.; la dernière trémie f' (fig. 165), qui reçoit cet air par la dernière paire de tubes en siphon, le dirige par une ouverture pratiquée à la muraille dans le premier compartiment g d'une chambre tapissée de toile pelucheuse de

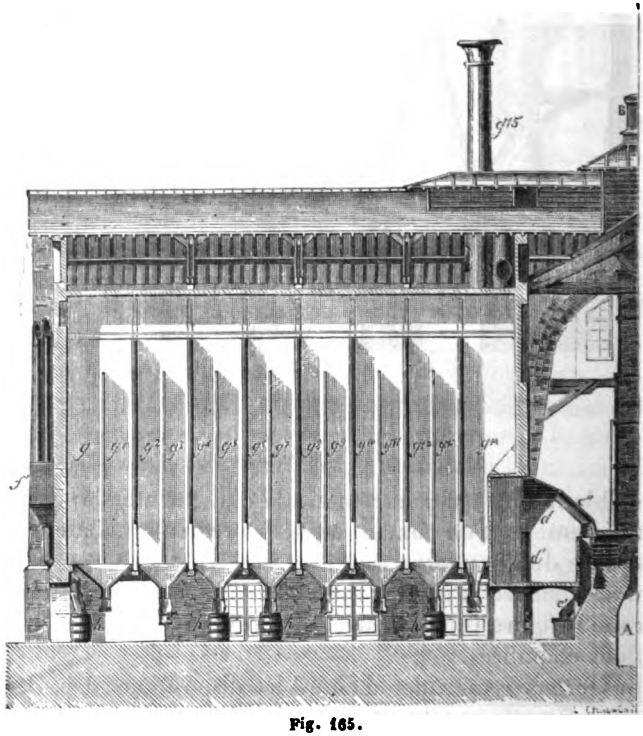


Fig. 165.

coton et séparée en deux par une toile semblable tendue verticalement.

Le courant d'air, suivant les plus libres et larges passages, s'élève au-dessus de ce diaphragme en toile, descend dans l'es-

Digitized by Google

pace opposé pour s'introduire dans une deuxième chambre où il s'élève de même, de l'ouverture pratiquée au bas de la cloison, dans l'espace g^2 pour passer au-dessus de la toile et redescendre dans l'espace g^3; la circulation du courant, alternativement ascensionnel et descendant, continue de la même manière dans les huit chambres suivantes; arrivé à la huitième, il passe dans une deuxième rangée de huit chambres semblables, en suivant une direction inverse, qui de nouveau le reporte vers le mur de la façade opposée aux fourneaux; là, il trouve une troisième et dernière rangée de chambres disposées de même, et les parcourt en montant et descendant dans chacune d'elles, autour des diaphragmes en toile pelucheuse de coton. On comprend que, durant ce long parcours, il dépose la presque totalité de l'oxyde de zinc entraîné, et cependant, afin de l'en dépouiller plus complétement, on fait passer alors le courant d'air au travers d'une toile métallique présentant une surface égale à celle de la paroi de la chambre entière, c'est-à-dire de 90 mètres carrés, avant de se rendre dans la cheminée g^{16}.

La partie inférieure de chaque chambre se termine en une trémie dans laquelle l'oxyde de zinc se rassemble spontanément à mesure qu'il est entraîné par son poids sur toutes les parois verticales où il s'était graduellement accumulé. Au bas de la trémie se trouve adapté un large tube en bois ou en zinc, fermé à volonté par un manchon de toile et une ligature; il suffit d'ouvrir ce manchon, après avoir placé au-dessous un baril, pour faire la récolte du blanc de zinc.

La figure 166 (page 684) montre, par une coupe faite horizontalement, la disposition générale du fourneau à deux grilles longitudinales, l'emplacement des dix niches et de vingt cornues pour un foyer, de chaque côté de la cheminée centrale. Chaque niche correspondant à une guérite où arrivent les produits du zinc vaporisé dans chaque paire de cornues et qui brûlent en développant d'abondantes émanations d'oxyde entraîné (quoique fixe) mécaniquement par le courant d'air vers les conduits b, c, puis les trémies et doubles tubes d, d', d'', d''', d^4, d^5, d^6, d^7, d^8. Là, l'air avec l'oxyde qu'il charrie, provenant de dix cornues, passe dans la première série de sept ou huit chambres, puis dans la deuxième et la troisième série, d'où il se rend à la cheminée.

On voit que la portion du fourneau contenant dix cornues envoie des produits gazéiformes entraînant de l'oxyde et parcourant d'abord les tubes et trémies externes, puis trois rangées de

Digitized by Google

chacune sept ou huit chambres séparées en deux compartiments par un diaphragme en toile.

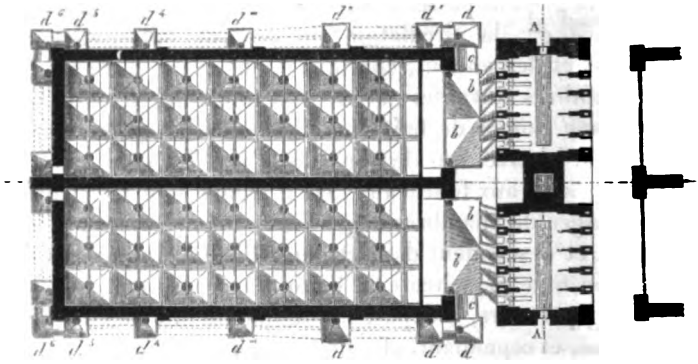


Fig. 166.

Les quarante cornues qui remplissent le fourneau à deux foyers correspondent donc à quatre-vingt-quatre chambres; celles-ci ayant une hauteur de 15 mètres et représentant près de deux fois cette longueur à parcourir de bas en haut et de haut en bas, on voit que le parcours, dans les chambres, des gaz correspondants à quarante cornues est de $84 \times 30 = 2520$ mètres; en y ajoutant la longueur des tubes-siphons, ou 960, la longueur totale est de 3480 mètres, ou de 870 mètres pour chaque appareil de 10 cornues.

Le cube total des 84 chambres (ayant chacune 2 mètres en carré sur 15 mètres de haut) $= 84 \times 60$ M³ $= 5040$ M³.

On brûle en 24 heures dans les 40 cornues, au moins 40×300 ou 12 000 kilogr. de zinc, ce qui représente dans le cours d'une année de 250 jours (chômages déduits pour réparations) $250 \times 12\,000 = 3\,000\,000$ de kilogr.

Dans cet appareil, la production et la récolte de l'oxyde ont lieu, comme nous l'avons dit plus haut, relativement au four réverbère et au premier système des chambres. Cependant quelques particularités présentées par le nouveau système sont de nature à offrir ici quelque intérêt.

Il se produit dans ce dernier appareil deux sortes de blancs distincts :

1° Un mélange d'oxyde lourd et de métal interposé dans l'oxyde également trop lourd pour s'élever plus que de 20 centimètres au-dessus de l'embouchure de la cornue; ce premier pro-

Digitized by Google

duit ainsi mélangé tombe donc spontanément dans le récipient, immédiatement au-dessous de chacune des guérites, et il doit subir une épuration que nous indiquerons plus loin;

2° De l'oxyde plus léger emporté par le courant d'air et se déposant dans les récipients latéraux, puis successivement dans toutes les parties de l'appareil réfrigérant. Cet oxyde représentant un poids à peu près égal à celui du zinc employé, l'oxyde se refroidit dans les tubes en tôle jusqu'à 50° avant d'entrer dans les chambres où il se dépose à peu près complétement, en raison de son long parcours et des surfaces pelucheuses très-étendues sur lesquelles il s'arrête, et de la toile de 90 à 100 mètres carrés qu'il traverse en se tamisant avant de passer dans la cheminée qui exerce une aspiration sur cette toile.

On récolte le blanc chaque jour au bas des trémies, sans suspendre les opérations.

Une grande différence se remarque entre les produits récoltés au commencement du trajet et ceux qui se déposent plus loin et vers l'extrémité des chambres; les premiers sont plus lourds, plus blancs; ils ont plus d'éclat. Les blancs déposés dans les dernières chambres sont plus légers, plus fins, mais généralement ils présentent des teintes étrangères.

Tous les matins on ouvre les trémies pour recueillir les blancs rassemblés dans les 24 heures; ces blancs offrent toujours des nuances différentes; on les mélange dans une grande caisse afin d'obtenir la nuance homogène qui convient aux peintres. La masse ainsi mélangée sans tassement représente 2500 kilogr.; on l'essaye aussitôt en délayant un échantillon avec de l'huile et l'étendant en une couche, de manière à le comparer avec le blanc type, et de s'assurer qu'il a la nuance voulue. Ce n'est qu'alors qu'on le tasse dans les barils en le piétinant, comme nous l'avons expliqué.

Afin de régulariser le commerce de ce blanc, la compagnie de la Vieille-Montagne emploie des tonneaux de dimensions calibrées et d'une contenance qui représente exactement 50, 100, 150, 200, 250 et 300 kilogr.

L'intérieur du baril est garni de feuilles de papier qui empêchent le blanc de passer par les joints ou fentes entre les douves. Une notice imprimée sur papier de couleur (*) collé sur le papier

(*) Le papier employé pour caractériser le blanc de neige est vert, pour le blanc n° 1 la couleur est rouge, pour le blanc n° 2 la couleur du papier est

Digitized by Google

d'emballage indique la quantité du blanc contenu dans chaque baril; toutes ces précautions et quelques autres sont destinées à prévenir les fraudes.

Les blancs de zinc que nous venons d'indiquer sont ceux qui se récoltent dans toutes les trémies; quant aux blancs mêlés de zinc métallique tombés au-dessous des embouchures des cornues, ils doivent être épurés par des lavages et lévigations; on y emploie les moyens, appareils et ustensiles suivants :

3. Systèmes de lévigation.

L'appareil de lévigation dessiné ci-contre (fig. 167) se compose d'un réservoir *a* muni d'un robinet *b*, à l'aide duquel on arrose et l'on immerge le mélange d'oxyde et de métal placé dans une caisse *c* à compartiments dans lesquels circule le liquide tenant en suspension une assez grande quantité d'oxyde de zinc, avant de passer au travers d'un tamis vertical *c'* pour se déverser dans une série de bassins de repos.

Pendant que l'eau coule sur le mélange, on remue celui-ci avec un martelet ou racloir *d* pour faciliter la séparation de l'oxyde. On peut achever le lavage ou la séparation de l'oxyde resté adhérent aux gramilles en traitant celles-ci par l'eau bouillante.

Du récipient à compartiments *cc'* le liquide blanchâtre s'écoule dans le vase de repos *e*; à mesure que de nouveau le liquide arrive, ce premier vase déverse dans un deuxième e''; celui-ci dans un troisième e^{4}, puis dans un quatrième e^{5}.

En se déposant d'un vase dans l'autre, le liquide passe sous des traverses ou chicanes e', e''', e^{5}. Une semblable chicane fait infléchir et remonter le liquide jusqu'à un trop-plein qui le laisse couler dans un caniveau ou rigole *fg*. Celle-ci est garnie de bondes en bois fermant des trous situés au-dessus de cuviers à repos *h*, h', h'', h'''.

Afin de remplir successivement tous les cuviers, on ouvre la bonde correspondante à chacun d'eux.

Chaque cuvier doit être laissé en repos huit jours, afin que le dépôt de l'oxyde blanc s'y fasse dans de bonnes conditions; au bout de ce temps, des bondes, à deux hauteurs, permettent de décanter le liquide éclairci par le dépôt de l'oxyde. Le liquide

---

jaune, enfin la couleur grise est destinée à caractériser le blanc grisâtre dit de pierre.

Digitized by Google

provenant de la décantation s'écoule de chaque cuvier, à tour de rôle, dans un caniveau qui le dirige vers une citerne en maçon-

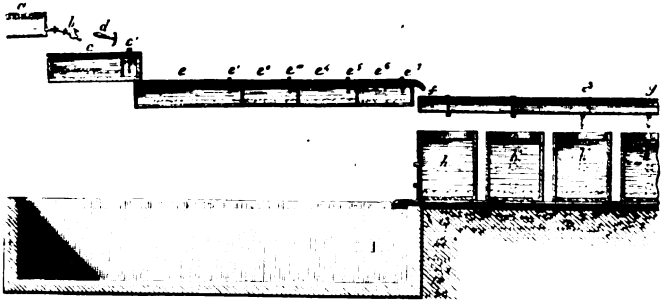


Fig. 167.

nerie I. Un nouveau dépôt d'oxyde fin a lieu lentement dans cette citerne; on lui donne le temps de s'y former en l'y laissant séjourner un an. Les dépôts de blancs contenus dans les vases de décantation e, e^{v}, e^{4}, e^{5}, ainsi que ceux formés durant huit jours dans chacun des huit ou dix cuviers h, h', h^{v}, h''', en sont retirés, après avoir décanté les eaux surnageantes. On porte ces dépôts sur des filtres formés de toile de coton, fixés dans un bâti en bois au-dessus d'un dallage ou d'une aire bitumée offrant une pente suffisante pour l'écoulement des eaux d'égouttage hors de l'atelier.

La figure 168 ci-dessous indique cette disposition : on voit que chacun des filtres, sortes de poches, a, a, a, recevant une charge d'oxyde pâteux ou demi-fluide, laisse écouler l'eau, ne retenant que le liquide interposé.

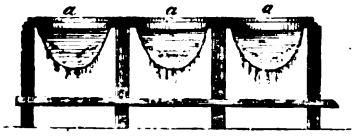


Fig. 168.

Lorsque cet égouttage est complet, qu'il ne se sépare plus d'eau, la pâte d'oxyde est devenue très-consistante; il s'agit d'enlever ce qui reste d'eau interposée par une dessiccation à l'aide de la chaleur.

Cette dessiccation doit s'effectuer très-rapidement; car si on l'opérait lentement, l'oxyde de zinc prenant un retrait régulier, deviendrait consistant au point de résister aux moyens ordinaires de broyage. On parvient à réaliser la condition utile d'une rapide dessiccation qui laisse remplies d'air les cavités que l'eau remplissait, et rend ainsi l'oxyde spongieux et facile à diviser, en

Digitized by Google

étendant en couches de 8 à 10 centimètres la pâte, bien égouttée, sur des plaques en fonte, ou mieux en tôle zinguée, chauffées par une cheminée traînante utilisant la flamme perdue des fours à combustion du zinc, ou par un foyer spécial, comme l'indiquent les figures 169 et 170 ci-dessous.

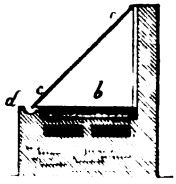


Fig. 170.

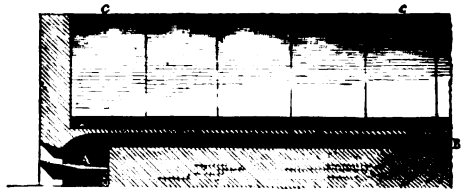


Fig. 169.

A (fig. 169), foyer dont la porte et le cendrier s'ouvrent au dehors de l'atelier, afin d'éviter que les cendres puissent être entraînées par l'air et se déposer sur les blancs en cours de fabrication. De A en B, les flammes et la fumée se dirigent vers la cheminée.

Le vase en fonte ou tôle *b* (fig. 170) a une largeur de 1 mètre, une longueur de 15 mètres et une profondeur de 20 centimètres; il repose sur une maçonnerie mince en briques, afin de répartir uniformément la chaleur.

Un couvercle *cc*, en tôle galvanisée, à charnières, garantit le blanc en voie de dessiccation des poussières qui pourraient le salir; ce couvercle aboutit à une rigole *d* (fig. 169), dans laquelle s'écoule l'eau de condensation; il est, d'ailleurs, divisé en pièces rectangulaires séparées, afin qu'on puisse à volonté lever chacune de ses parties pour examiner l'oxyde, le remuer, l'enlever lorsqu'il est sec et le remplacer par de la pâte égouttée.

Le blanc bien sec est facile à écraser à l'aide d'une batte en bois. On peut, après l'avoir tamisé, le livrer directement à la consommation pour être mélangé avec le blanc des chambres.

La méthode de lavage que nous venons de décrire est en usage dans plusieurs usines. Un autre système est employé dans l'usine de M. Latry, à Grenelle. D'après une observation faite par le directeur, ayant remarqué que le mélange d'oxyde et de zinc métallique, projeté dans l'eau bouillante, occasionne une effervescence par suite de laquelle l'oxyde se sépare du métal et vient surnager quelques instants, on a fondé sur ce fait un autre système rapide de lévigation : le mélange en question est projeté dans

Digitized by Google

une chaudière munie d'une bavette à déversement, remplie d'eau maintenue à l'ébullition; la séparation indiquée ci-dessus a lieu : le zinc métallique tombe au fond, tandis que l'oxyde, entraîné par de nombreuses bulles gazeuses, vient en écume à la surperficie et se déverse aussitôt sur la bavette, et tombe avec l'eau ajoutée en excès dans un bassin de repos et à déversement; de celui-ci, le liquide passe successivement dans une série de bassins étagés. On comprend sans peine que, durant les charges successives dans la chaudière (dont on extrait chaque fois, à l'aide d'une pelle courbe trouée, le zinc métallique), les bassins se remplissent et laissent déposer l'oxyde; on prolonge d'ailleurs le repos dans les récipients et même dans deux grandes citernes alternativement (chacune remplie en six mois et déposant pendant six mois), comme nous l'avons exposé plus haut. L'oxyde déposé est recueilli, après décantation des eaux claires, égoutté sur les filtres, séché, enfin écrasé et tamisé comme suivant la première méthode.

Les résidus de zinc métallique mêlés d'oxyde, grenus, provenant des deux sortes de lavages ou lévigation, soumis à un broyage et à un nouveau lavage, donnent un blanc à reflet grisâtre, vendu sous la dénomination de *gris de perle*. Ces parties métalliques restant après le dernier lavage, peuvent être refondues et remises en lingot, si l'on ne trouve à les placer pour la fabrication du chlorure de zinc ou du sulfate de zinc, utilisés dans une peinture spéciale (*voy.* fin de ce chapitre), dans la désinfection des matières animales et la CONSERVATION DES BOIS (*voy.* ce chapitre dans le 2e volume).

4. Fabrication des cornues.

On prépare, à l'aide d'un moulin à deux meules verticales, de la poudre grenue : 1° d'argile réfractaire calcinée, ou de débris de cornues exempts de parties fondues; 2° d'argile crue que l'on mélange dans les proportions de 55 de la première, 40 de la deuxième et 5 de sable fin; on humecte le mélange et on le malaxe en le piétinant de façon à en former une pâte consistante homogène; puis ensuite on façonne cette pâte à l'aide de moules, par assises, comme pour les cornues à gaz (*voy.* le chapitre de l'*Éclairage au gaz*, fin du 2e volume); les cornues, lentement desséchées en trois, quatre ou cinq mois, sont cuites debout pendant 7 à 8 jours et mises dans les fours en marche, à la température rouge de la fin de leur cuisson, pour remplacer les cor-

Digitized by Google

nues qui se trouvent en général hors de service au bout de quinze jours.

Une usine suivant le procédé que nous venons de décrire, tel qu'il est installé par la compagnie de la Vieille-Montagne, dans le bel établissement sis à Asnières, employant, sauf les interruptions accidentelles, 20 cornues dans chaque four, les 2 fours contiennent 40 cornues qui, entretenues chargées, celles du bas de 40 kilogr., celles du haut de 60 kilogr., fournissent en 24 heures chacune 300 kilogr. d'oxyde vendable, et ensemble 12 000 kilogr., ou, dans une année, en supposant 250 journées de travail effectif, $250 \times 12\,000 = 3\,000\,000$ de kilogr.; les produits se composent pour 100 de zinc en lingots :

De blanc n° 1 et blanc de neige	93	120
Blanc de lavage n° 1	12	
Gris de pierre	8	
Résidus : zinc à refondre ou pour fabriquer sulfate et chlorure.	7	

5. Procédé suivi dans l'usine de Grenelle.

Un système particulier de fours caractérise ce procédé. Outre le moyen de lévigation à l'eau bouillante ci-dessus décrit, les vases dans lesquels la fusion et la vaporisation s'opèrent sont des creusets en terre réfractaire indiqués par les figures 171 et 172 ci-contre, ayant 10 centimètres de large à la partie supérieure, 8 centimètres de diamètre près du fond, supportés par un petit bloc d'argile réfractaire et fermés à volonté par un obturateur en argile semblable, offrant une ouverture D de 6 centimètres de diamètre. C'est par cette ouverture que l'on recharge le creuset en y versant avec une cuiller en fer du zinc entretenu en fusion. La figure 172 est une coupe verticale suivant l'axe : A, support du creuset ou petit bloc cylindrique en terre réfractaire; B, creuset; C, couvercle en terre réfractaire; D, ouverture dans ce couvercle, par laquelle on verse le zinc et s'exhalent les vapeurs inflammables du zinc en ébullition.

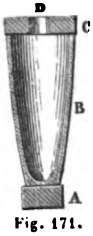


Fig. 171.

Fig. 172.

Les figures 173 et 174 ci-dessous montrent les dispositions du four à réverbère dans lequel sont engagés sept creusets chauffés par un seul foyer.

On remarque dans la figure 173 un cendrier clos à volonté par une porte *f*, et recevant alors l'air chaud qui doit alimenter

Digitized by Google

la combustion par une ouverture *f'*, à laquelle aboutit un carneau circulant dans la maçonnerie; la grille *g* est inclinée de façon à porter plus directement le rayonnement et la flamme du combustible vers les creusets.

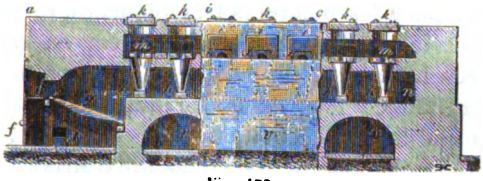


Fig. 173.

La flamme entoure les sept creusets *h*, *h*.... avant de se rendre par deux carneaux latéraux *n* à la cheminée.

Les creusets, encastrés debout, portés sur leur support, sont recouverts de leur couvercle percé; au-dessus de chacun des creusets se trouve une ouverture dans la deuxième voûte, assez large pour enlever les creusets hors de service et les remplacer; des couvercles pleins *h* sont habituellement maintenus sur ces ouvertures.

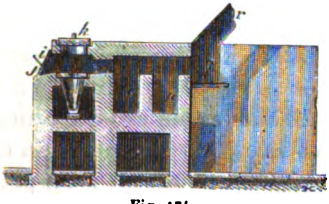


Fig. 174.

Une partie du four, de *b* en *c* (fig. 173), est vue en élévation, afin de montrer les portes en tôle *i* et les petites portes *j* percées d'ouvertures servant à alimenter d'air atmosphérique la combustion de la vapeur du zinc.

On voit vis-à-vis de chaque creuset un carneau rectangulaire *m* dans la paroi postérieure, pour le passage du courant d'air et d'oxyde.

Les mêmes dispositions, vues sur une coupe transversale (fig. 174), sont indiquées par les mêmes lettres; on y voit de plus le carneau *m* vis-à-vis du creuset aboutissant à un passage, et un tube en tôle *mqr* dirigeant les gaz et oxyde entraînés vers les tubes réfrigérants et les chambres à recevoir l'oxyde.

Sur le trajet de *m* en *q* se trouvent deux cavités *nn* dans la première desquelles se dépose le mélange d'oxyde et de métal à épurer par lévigation; la deuxième récolte de l'oxyde plus pur. Au bas du tuyau *qr* se trouve un registre que l'on ouvre lorsqu'on veut faire tomber l'oxyde accumulé en *q*, dans une caisse en tôle *o*.

Digitized by Google

6. Préparation des peintures au blanc de zinc.

On sait que la préparation usuelle des peintures à l'huile exige l'emploi d'huiles siccatives, qu'on se sert de l'huile de pavots dite d'*œillette* pour les peintures très-blanches, et de l'huile de lin pour les teintes plus ou moins foncées; on est obligé de lithargirer ces huiles, de façon que la peinture soit sèche en 3 jours; il faut donc y faire dissoudre plus d'oxyde de plomb en hiver, parce que la dessiccation est moins facile en cette saison.

On comprend que l'usage des huiles lithargirées pouvait laisser subsister dans les peintures une partie des effets insalubres dus à la présence de l'oxyde de plomb, et, en outre, l'inconvénient de se colorer en noir sous l'influence des émanations (gaz-light), vapeurs des fosses d'aisances contenant de l'hydrogène sulfuré; il fallait donc, pour résoudre le problème, rendre les huiles siccatives, sans y faire entrer d'oxyde de plomb.

Courtois et Guyton de Morveau n'avaient pas songé à cette difficulté; M. Leclaire l'a nettement abordée : il est parvenu à la résoudre, non-seulement en ce qui touche les huiles nécessaires pour délayer le blanc de zinc, mais encore dans la confection de couleurs où l'oxyde de plomb joue un rôle important : on peut actuellement y substituer d'autres composés métalliques; en complétant ainsi les moyens de fabrication et de l'emploi, il a, le premier, réalisé l'application industrielle du blanc de zinc.

M. Leclaire rend siccatives les huiles en les faisant bouillir pendant 8 heures avec 5 pour 100 de leur poids de bioxyde de manganèse en poudre fine : ces proportions varient, un peu plus fortes dans la saison d'hiver et plus faibles en été; comparativement avec l'emploi de la litharge, on réalise, en moyenne, une économie d'environ 5 pour 100 (*).

La couleur jaune orangé s'obtient en broyant avec les huiles le sulfure d'antimoine; le jaune citrin se prépare avec le chromate de zinc; la couleur verte à l'aide du chromate de zinc uni

(*) M. Chevreul a constaté, après de longues expériences, que les huiles exposées sur une grande surface au soleil deviennent siccatives en se décolorant; que l'huile tenue pendant 8 heures en contact avec 5 pour 100 de manganèse à + 70° est rendue très-siccative; qu'une *ébullition* durant 3 heures de l'huile en contact avec 0,15 de litharge acquiert la propriété siccative au maximum; que le carbonate de zinc peut servir de siccatif au blanc de zinc; qu'un mélange d'huile siccative en double proportion avec l'huile non siccative communique à celle-ci sa propriété et peut déterminer une absorption

Digitized by Google

à quelques centièmes d'oxyde de cobalt (vert de Rithmann), les oxydes de fer, de manganèse, le bleu de cobalt, l'outremer, le noir de fumée et différentes couleurs dont le plomb ne fait point partie, s'emploient soit à l'huile, soit à l'eau avec l'oxyde de zinc.

7. Siccatifs du blanc de zinc.

On suit plusieurs procédés pour préparer des *siccatifs* capables de donner, aux peintures ou couleurs au blanc de zinc à l'huile, la propriété de sécher ou plutôt de se solidifier à l'air.

On chauffe ensemble 100 parties en poids d'huile de lin, préalablement cuite, épurée, et 5 de bioxyde de manganèse en poudre fine, grenue, pendant 10 à 12 heures, sans porter la température à l'ébullition de l'huile et en ayant le soin d'agiter fréquemment, ou bien en plaçant l'oxyde dans un sac de toile claire, afin de le tenir suspendu et d'éviter qu'il ne se précipite au fond du vase. On laisse refroidir, puis on soutire au clair.

L'huile siccative ainsi obtenue, mêlée à la dose de 3 à 5 pour 100 de peinture à l'huile à base d'oxyde de zinc, suffit pour rendre ces couleurs aptes à se dessécher promptement à l'air.

L'oxyde de manganèse resté dans la toile ou au fond du vase, exposé à l'air, acquiert une propriété plus énergique que la première fois; on peut donc s'en servir indéfiniment en ajoutant une faible quantité d'oxyde neuf pour compléter la dose.

M. Sorel a, le premier, préparé un siccatif pulvérulent qui donne à l'oxyde de zinc la propriété de faire sécher les huiles; il l'a ainsi composé :

Chlorure de manganèse (débarrassé de fer par le prussiate)...	1	20
Oxyde de zinc ou sulfate de baryte en poudre impalpable...	19	

2 parties de ce mélange suffisent pour donner la qualité siccative à 100 parties de blanc de zinc pulvérulent, ce qui correspond à 1 de chlorure de manganèse pour 1000 d'oxyde de zinc. La peinture, à l'aide de ce siccatif, sèche en 36 heures.

---

d'oxygène de l'air s'élevant à 2 pour 100. On voit que le phénomène utile produit durant la *dessiccation* des peintures est une fixation d'oxygène solidifiant l'huile. Il s'y joint une véritable évaporation lorsqu'on ajoute de l'essence de térébenthine ou divers hydrocarbures volatils. Ces corps en s'évaporant laissent une plus grande surface de peinture exposée à l'air; mais si eur proportion est très-forte, la dose d'huile se trouve d'autant amoindrie et a peinture perd beaucoup de sa résistance.

Digitized by Google

La société anonyme de la Vieille-Montagne emploie un *siccatif* pulvérulent pour mêler au blanc de zinc et rendre cet oxyde capable de faire sécher les huiles de lin ou d'œillette, avec lesquelles on le délaye. Voici la composition du siccatif :

Blanc de zinc ordinaire	980,00	1000.
Sulfate de manganèse	6,66	
Acétate de manganèse	6,66	
Sulfate de zinc	6,68	

On mélange bien intimement ces composés en poudre, dont 2 kilogr. suffisent pour rendre siccatifs 100 kilogr. d'oxyde de zinc.

Nous devons ajouter que les siccatifs pulvérulents ont, dans certaines circonstances, perdu leur propriété spéciale au bout de quelques mois, sans que l'on ait encore pu découvrir la cause de cette altération; l'emploi des huiles rendues siccatives par l'oxyde de manganèse donne des résultats plus assurés.

D'ailleurs, l'huile de lin, exposée à l'air jusqu'à formation d'une pellicule superficielle, peut être employée directement pour délayer l'oxyde de zinc et fournir une peinture siccative.

M. Chevreul a constaté que le mélange de 4 parties d'huile de lin ordinaire avec 1 partie d'huile de lin manganésée, comme il est dit ci-dessus, est dix fois plus siccatif que la somme des pouvoirs siccatifs des deux liquides pris isolément.

8. Couleurs à l'huile en pâte et peinture prête à employer.

Dans la préparation du blanc de zinc à l'huile en pâte on emploie, pour 100 de blanc de zinc, 48 d'huile de lin (ou d'un mélange à parties égales de cette huile avec l'huile blanche d'œillette, c'est-à-dire de pavot), et 4,8 de siccatif; la peinture prête à employer se confectionne en broyant ensemble (à la machine à rouleaux, ou broyeur Hermann) 100 d'oxyde de zinc avec 76 d'huile, 4,8 de siccatif et 8 d'essence de térébenthine. 1 kilogr. de blanc de zinc couvre, en première couche, 10 mètres carrés; en deuxième et en troisième couches, 16 mètres.

Lorsque la surface à peindre est très-absorbante, comme le plâtre ordinaire, on augmente la dose d'huile jusqu'à 3 fois le poids de l'oxyde dans les premières couches; on ajoute parfois de l'essence jusqu'à former moitié du mélange, et, dans les dernières, $\frac{1}{3}$ à $\frac{1}{4}$. Ces doses sont trop fortes : l'essence, disparaissant

Digitized by Google

à peu près tout entière après une longue exposition à l'air, peut laisser la peinture presque pulvérulente; les fortes proportions d'essence de térébenthine ont, en outre, l'inconvénient grave de rendre longtemps les appartements inhabitables, ou de causer des indispositions, d'exercer même, sur les personnes exposées à ses émanations, une action délétère que l'on a souvent à tort attribuée à la peinture elle-même ou à la céruse qui en fait partie. Il convient donc de ménager le plus possible les doses de cette essence ou de la remplacer par la benzine, qui s'évapore plus vite et ne se résinifie pas.

9. Couleurs usuelles au blanc de zinc.

Le tableau suivant indique les mélanges à l'aide desquels on prépare les principales couleurs au blanc de zinc; on emploie pour 100 parties en poids de blanc de zinc :

1	d'indigo qui donne le	=	blanc azuré.
1	de charbon	=	gris de perle.
100	d'oxyde gris (de zinc)	=	gris ardoise.
2,5	de chromate de zinc ou de plomb	=	jaune paille.
6	d'ocre jaune	=	couleur pierre.
3	d'ocre jaune, plus 3 de vermillon	=	chamois.
10	de terre de Sienne	=	chamois foncé.
2,5	jaune de chrôme, plus 2,5 bleu de Prusse	=	citron.
10	jaune de chrôme	=	jaune d'or.
0,9	bleu de Prusse, plus 0,2 laque de garance	=	ton bleu azuré.
8	bleu de Prusse	=	vert d'eau.
100	jaune de chrôme, plus 8 bleu de Prusse	=	vert pré.
50	ocre jaune, plus 12 noir	=	vert olive.
jaune de chrôme plus	6 bleu de Prusse, 6 noir	—	vert bronzé.

On emploie également, pour obtenir des nuances pures ou mélangées, l'outremer, le bleu de cobalt, le rouge de Prusse, les noirs d'ivoire, d'os et de fumée, l'oxyde de manganèse, etc.

10. Applications des peintures à l'huile sur des objets en zinc.

On parvient à faire adhérer fortement les peintures à l'huile sur divers ustensiles en zinc métallique, à l'aide d'un procédé qui oxyde et rend rugueuse la superficie du métal : on plonge dans un bain contenant 5 d'acide sulfurique dans 100 d'eau, après un contact de quelques minutes; on expose les objets tout humides pendant deux jours à l'air; on étend une couche d'essence qu'on laisse sécher, puis on applique une ou plusieurs couches de peinture.

Digitized by Google

Lorsqu'on veut augmenter l'adhérence et la solidité, comme pour les formes à sucre, on applique trois couches de peinture, et l'on fait dessécher à l'étuve.

Le blanc de zinc pur, ou mélangé avec les couleurs précitées, s'emploie comme la céruse dans la confection des couleurs dites à l'esprit-de-vin et au vernis.

On fabrique également, comme avec la céruse, des papiers et cartons glacés à la gélatine et au blanc de zinc pour cartes de visites, adresses, etc. Ces objets ne présentent pas les dangers d'empoisonnement auxquels se sont parfois trouvés exposés les enfants qui portent machinalement à la bouche ces divers objets enduits de céruse.

11. Prix de revient comparés des peintures au blanc de zinc et à la céruse.

Voici comment on peut établir les prix comparés des peintures au blanc de zinc et à la céruse, en tenant compte 1° des cours commerciaux, 2° des proportions d'huile, 3° des surfaces couvertes :

Céruse.....	100k	à 72 fr.	= 72 fr.
Huile.....	30	à 140	= 42
	130	coûtent	114 fr., d'où 100k coûteront 87 fr. 67 c.

Blanc de zinc....	100		72
Huile.....	60	à 140 fr.	= 84
	160	coûtent	156 fr., d'où 100k coûteront 97 fr. 50 c.

La peinture au blanc de zinc coûte donc plus cher, à poids égal; mais cette peinture couvre plus. 100 kilogr. couvrent la même surface que 130 kilogr. de céruse; ainsi, pour couvrir autant de surface qu'en employant 100 kilogr. de peinture au blanc de zinc qui coûtent 97 fr. 50 c., il faut 130 kilogr. de peinture à la céruse, qui, à 87 fr. 67 c. les 100 kilogr., coûtent 113 fr. 97 c.

On voit que la peinture au blanc de zinc offrirait une certaine économie, mais il est probable que la concurrence de ce nouveau produit fera baisser le cours du blanc de plomb, et que les prix des deux peintures se nivelleront bientôt, que peut-être même la différence s'établira en sens contraire, surtout si l'on ne peut se procurer, sans en élever le prix, du zinc assez pur et en assez grande quantité pour fabriquer le beau blanc de zinc dont la consommation s'accroît.

Digitized by Google

Voyons donc quels sont les avantages de la peinture nouvelle à prix égal.

12. Salubrité dans les usines et dans l'emploi.

Un des principaux avantages de la substitution du blanc de zinc au blanc de plomb réside dans la salubrité de l'air des ateliers où l'on fabrique et l'on manipule les nouveaux produits, comme dans les bâtiments où les peintres emploient ces préparations; il faudrait du moins un grand excès d'oxyde de zinc pour produire quelque effet nuisible sur la santé.

Sans doute l'insalubrité ou plutôt l'intoxication saturnine a beaucoup moins d'importance depuis qu'on fait usage des appareils clos, qui mettent les ouvriers à l'abri des poussières plombeuses, mais il reste toujours des chances d'accidents par suite des défauts de soin ou de surveillance; les peintres peuvent difficilement se garantir de tout contact de la céruse; enfin les objets usuels (cartes glacées, cartonnages) enduits de carbonate de plomb peuvent laisser des craintes d'empoisonnements accidentels, surtout lorsque ces objets se trouvent entre les mains des enfants.

13. Applications.

Le blanc de zinc, tel qu'on l'obtient directement au sortir des chambres à trémies, se délaye à l'huile et à l'essence sans aucun lavage ni broyage. Cette peinture seule ou mêlée avec divers oxydes ou composés colorants s'applique sur les bois et enduits extérieurs et intérieurs des bâtiments, sur les toiles à tableaux, on s'en sert en diminuant les doses d'huile pour la préparation d'un mastic qu'on interpose sur des cartons entre les joints des tuyaux et brides des chaudières à vapeur, etc.

On emploie le blanc de zinc à la colle (de peau ou de pâte) pour enduire les cartes glacées et dans les manufactures de papiers peints pour les fonds et bases des couleurs fines; on peut l'appliquer aux lavis à la gouache et aux diverses peintures en détrempe; il peut encore servir dans les compositions blanches propres à donner un apprêt aux dentelles, sparteries, etc. Dans toutes ces applications, il offre toujours l'avantage d'être exempt de la coloration brune que produisent les émanations sulfurées (acide sulfhydrique et sulfhydrate d'ammoniaque).

Digitized by Google

14. Durée.

Les applications faites dans plus de huit mille maisons et édifices publics, et dont plusieurs remontent au delà de quinze années, présagent une longue durée aux peintures à base d'oxyde de zinc; en certaines circonstances elles ne peuvent manquer de l'emporter sur les couleurs à la céruse, surtout dans les laboratoires, les amphithéâtres, les maisons de bains sulfureux, les chambres ou appartements exposés soit aux fuites accidentelles du gaz de houille, soit aux émanations, même passagères, des fosses d'aisances; dans toutes ces occasions, les peintures à base de céruse peuvent être rapidement et complétement altérées, car le composé plombique blanc se transforme en sulfure de plomb noir et opaque, tandis que sous les mêmes influences les peintures au blanc de zinc conservent toute leur blancheur ou leurs nuances primitives, les gaz ou vapeurs sulfurés ne pouvant jamais produire, même en agissant sur elles, un composé noir.

15. Nouvelles peintures économiques.

M. Sorel avait imaginé plusieurs procédés de peinture à base d'oxychlorure de zinc et de solutions salines aqueuses.

Ces procédés, essayés d'abord infructueusement au port militaire de Brest, y ont été modifiés, rendus pratiques et employés en grand avec succès depuis plus d'un an.

Voici les deux moyens de fabrication adoptés, à l'aide desquels on a fait l'application de plusieurs milliers de kilogrammes de cette peinture économique.

Lorsque le chlorure de zinc doit servir à préparer la solution, on obtient facilement ce chlorure en faisant dissoudre des rognures de lames de zinc, des débris ou résidus tels par exemple que les grenailles métalliques provenant du lavage décrit ci-dessus page 581.

L'acide peut être versé dans une grande jarre en grès et le zinc mis en excès dans un vase criblé de trous, maintenu aux trois quarts plongé dans l'acide.

Lorsque la réaction est complète, c'est-à-dire qu'il ne se dégage plus d'hydrogène (au bout de 36 à 48 heures), la solution est chauffée dans une chaudière en cuivre et maintenue à l'ébullition pendant 2 heures afin de chasser l'excès d'acide; on la

Digitized by Google

filtre alors dans des sacs en toile forte; après son refroidissement, elle doit marquer 58° à l'aréomètre Baumé.

On a préparé, d'un autre côté, une solution contenant, pour 100 litres, 2 kilogr. de carbonate de soude. Ces deux solutions sont mélangées dans la proportion de 4 litres de la première pour 10 litres de la deuxième. Le liquide ainsi préparé sert à délayer le blanc de zinc pour former une peinture à la consistance ordinaire et que l'on applique immédiatement. L'analyse a montré que dans les proportions ci-dessus il se trouve 1 équivalent de chlorure pour 1 équivalent d'oxyde de zinc.

Lorsque l'on veut faire usage du sulfate de zinc au lieu de chlorure, on peut utiliser les résidus de la fabrication de l'hydrogène (*voy.* les procédés de soudure autogène du plomb, p. 290), ou de la pile de Bunsen pour la production des courants électriques; en tout cas, on achève avec des rognures ou débris de zinc la saturation de l'acide; la solution doit alors marquer 40°; il est inutile de la porter à l'ébullition, on y ajoute 6 grammes de borate de soude par litre pour obtenir le liquide servant à délayer le blanc de zinc (*).

Les deux solutions peuvent être préparées d'avance et conservées sans aucune difficulté, mais on ne doit y ajouter l'oxyde ou blanc de zinc qu'au moment d'employer la peinture qui résulte de ce mélange et que l'on prépare seulement en quantité telle à la fois qu'on puisse l'appliquer en une heure. Il faut, d'ailleurs, éviter de l'employer pendant la pluie ou la gelée.

Cette peinture est d'un beau blanc mat; elle couvre autant que la peinture à l'huile, paraît au moins aussi adhérente et résistante aux frottements et aux lavages; son prix de revient est d'environ moitié moindre; elle est exempte de toute odeur. On ne l'a appliquée encore que sur le bois, le fer et la toile, et l'on n'a pas réussi à obtenir des teintes régulières en y mélangeant diverses substances colorantes : elle n'est donc applicable jusqu'ici qu'à la préparation des peintures blanches, et l'on ne pourrait réaliser les économies offertes par ce moyen que dans un certain nombre de cas.

(*) Le carbonate de soude ajouté au chlorure, comme le borate qui réussit mieux relativement au sulfate de zinc, produit l'effet utile de retarder la prise de la peinture et de laisser le temps nécessaire pour l'appliquer.

Digitized by Google

Oxychlorure de plomb.

L'invention précitée de M. Sorel (la peinture à l'oxychlorure de zinc) a donné lieu en Angleterre à la préparation d'un oxychlorure de plomb actuellement très-employé dans ce pays et dont la préparation ci-dessous décrite m'a été communiquée par M. Henri Sainte-Claire-Deville, de l'Institut.

Le chlorure de plomb se prépare en traitant la galène par l'acide chlorhydrique concentré. Il se forme de l'hydrogène sulfuré qui se dégage et du chlorure de plomb. Cet hydrogène sulfuré est une grande gêne dans la fabrication. On n'ose le brûler à cause des explosions et parce que sa combustion, toujours incomplète, est intermittente, et l'on craint d'en verser beaucoup dans l'atmosphère.

Lorsqu'une certaine quantité de galène a été attaquée, l'acide ayant perdu de son degré devient inapte à dissoudre le chlorure de plomb. Celui-ci se dépose et l'acide chlorhydrique affaibli, exempt de plomb, est employé à faire de l'acide carbonique.

Le chlorure de plomb, recueilli, égoutté, est mis en dissolution dans l'eau pure; cette dissolution est contenue dans un réservoir, d'où il doit s'écouler dans les ateliers de fabrication de l'oxychlorure de plomb placés plus bas.

Le résidu séparé du chlorure de plomb et de la galène non attaquée est soumis de nouveau à l'action de l'acide chlorhydrique. Lorsqu'il est épuisé, il contient de l'argent et on le vend en proportion de sa teneur en argent.

On prépare en même temps que la dissolution de chlorure de plomb, de l'eau de chaux qu'on laisse se clarifier dans de grands réservoirs semblables à ceux qui contiennent la solution de chlorure.

Ces deux liqueurs sont conduites séparément dans un système de deux tuyaux de plomb parallèles, criblés de petits trous placés l'un vis-à-vis de l'autre sur la même ligne horizontale, de façon que lorsqu'on ouvre les robinets deux jets de liquide viennent se rencontrer avec pression entre les deux tubes de plomb sur le milieu de cette ligne horizontale. C'est ainsi que se fait subitement et d'une manière intime le mélange de la solution de chlorure de plomb avec l'eau de chaux, les deux liqueurs étant en proportion telle qu'un équivalent de chlore appartenant au chlorure de plomb est en contact seulement avec un demi-équivalent de chaux.

Digitized by Google

Lorsque cette proportion est bien gardée, la totalité du plomb est précipitée à l'état d'oxychlorure; mais ordinairement on s'arrange de manière à laisser un petit excès de plomb dans les eaux ainsi mélangées. Elles sont entraînées avec l'oxychlorure dans de grands bacs où le dépôt insoluble se sépare avec la plus grande facilité.

Un ouvrier constate de temps en temps que les eaux mélangées et privées au moyen d'un filtre de l'oxychlorure précipité, se troublent sensiblement par l'hydrogène sulfuré qui les colore en brun plus ou moins foncé, suivant la quantité de plomb qu'elles contiennent. Au moyen de robinets on règle l'écoulement de la liqueur alcaline et de la liqueur chlorurée, de telle manière que celle-ci soit légèrement en excès. Le peu de plomb qu'on laisse ainsi dans la liqueur est précipité plus tard par un excès d'eau de chaux et donne un oxychlorure un peu aunâtre.

FIN DU PREMIER VOLUME.

Digitized by Google

TABLE

DES

CHAPITRES DU PREMIER VOLUME.

CHIMIE MINÉRALE.

Pages.

Observations préliminaires 1
Considérations générales 3
Nomenclature 9
Table des équivalents 18
Éléments dans la croûte terrestre 23
Oxygène 27
Hydrogène 36
Ballons 41
Eau 45
Épuration et composition des eaux naturelles 49
Distillation de l'eau de mer ..... 63 et 66
Bioxyde d'hydrogène (eau oxygénée) 69
Azote 73
Air atmosphérique 76
Ozône 78
Ammoniaque 85
Carbone 89
Diamant, état naturel, taillé 90
Graphite, charbon de bois 95
Charbons colorants, noir de fumée 101
Propriétés, pouvoir calorique comparé 106
Hydrogènes carbonés et carbures d'hydrogène 110
Lampe de sûreté 113
Oxyde de carbone 119
Soufre 123
Dissolvant du soufre, soufre dans les huiles 128
Extraction du soufre par la vapeur 134
Raffinage, nouveaux appareils 137
Composition des poudres à tirer 147
Soufrage de la vigne 149

Digitized by Google

Sulfure de carbone 154
Chaleurs latentes de diverses vapeurs 155
Nouveaux appareils à fabriquer le sulfure de carbone 158
Extraction des huiles et graisses par le sulfure de carbone 170
Dégraissage des laines 180
Protochlorure de soufre 184
Caoutchouc 186
Sulfuration du caoutchouc 192
Historique des industries du caoutchouc 200
Nouvelle machine à découper 250 fils à la fois 209
Tissus imperméables 215
Ballons légers à gaz hydrogène 223
Rondelles, tubes, etc., et caoutchouc alcalin 224
Innovations récentes, courroies, etc. 226
Fabrication du caoutchouc dur 231
Fabrication des meules artificielles contenant de l'émeri, du quartz, etc., agglomérés par le caoutchouc vulcanisé *fondu* 236
Gutta-percha 241
Altérations spontanées 247
Épuration 248
Acide sulfureux et sulfites 256
Acide sulfurique 262
Nouveaux appareils de concentration 287
Soudure autogène 290
Température de fusion des métaux et alliages 293
Fabrication de l'acide sulfurique par les pyrites 293
Nouveaux fours 300
Fabrication de l'acide de Nordhausen 303
Affinage de l'or et de l'argent 309
Acide sulphydrique 315
Alun, sulfate d'alumine, sulfate de fer 319
Acide chlorhydrique et sulfate de soude 339
Sel marin, soude, potasse des eaux de la mer 356
Nouvelle source de potasse 363
Chlorure de sodium 369
Raffinage du sel 372
Soudes naturelles 377
Soude artificielle, sels de soude, bicarbonates 380
Raffinage de la soude 393
Potasse 412
Potasse factice 416
Potasse et soude des mélasses 417
Essais alcalimétriques 425
Acide carbonique et eaux gazeuses artificielles 431
Chlore et hypochlorites décolorants et désinfectants 442
Essai des manganèses 455
Chlorate de potasse 462
Aluminium 469
Fabrication du sodium 473

B. U. G.
Syst-Catal
1942
Digitized by Google

Iode, brôme, iodures et sels des varechs..... 483
Acide azotique (acide nitrique)..... 504
Acide borique..... 520
Borax anhydre, — prismatique, — octaédrique..... 532
Raffinage..... 537
Tissus ininflammables..... 541
Fondants et émaux..... 542
Chaux..... 544
Chaux hydrauliques, ciments, pouzzolanes et mortiers..... 559
Magnésie et calcaires magnésiens hydrauliques..... 562
Composés hydrauliques résistant à l'eau de mer..... 568
Plâtres..... 570
Essai des qualités plastiques..... 573
Moyens de prévenir les incrustations dans les chaudières..... 575
Applications à l'agriculture..... 585
Verres, historique, composition, variétés..... 590
Verre à vitres..... 616
Verre de Bohême, crown-glass..... 623 et 652
Gobeleterie..... 624
Verre à bouteilles..... 625
Glaces..... 628
Cristal..... 645
Flint-glass..... 650
Verres teints et peinture sur verre..... 653
Couverte vitreuse sur la tôle..... 655
Céruse, divers procédés, essais..... 658
Fabrication du blanc de zinc..... 672
Fabrication des cornues..... 689
Siccatifs du blanc de zinc..... 693
Couleurs usuelles au blanc de zinc..... 695
Prix comparés, peintures au blanc de zinc et de céruse..... 696
Nouvelles peintures économiques..... 698
Blanc d'oxychlorure de plomb..... 700

(Voyez la Table générale alphabétique à la fin du 2e volume.)

FIN DE LA TABLE DES CHAPITRES DU PREMIER VOLUME.

3895. — Imprimerie générale de Ch. Lahure, rue de Fleurus, 9, à Paris.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google